

SÉRIE A, N° 3958.

N° D'ORDRE: 4809.

# THÈSES

PRÉSENTÉES

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN CABANÉ

1<sup>re</sup> THÈSE. — L'AUTODIFFUSION DES IONS EN RELATION AVEC LA STRUCTURE DU JOINT DE GRAINS DANS LES HALOGÉNURES ALCALINS ET LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES PERCHLORATES ALCALINS.

2<sup>e</sup> THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 02 OCT. 1962 devant la Commission d'examen.

M. BÉNARD, *Président,*

MM. LACOMBE, }  
FRIEDEL. } *Examineurs.*

CHARTRES  
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

1962



# THÈSES

PRÉSENTÉES

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN CABANÉ

1<sup>re</sup> THÈSE. — L'AUTODIFFUSION DES IONS EN RELATION AVEC LA STRUCTURE DU JOINT DE GRAINS DANS LES HALOGÉNURES ALCALINS ET LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES PERCHLORATES ALCALINS.

2<sup>e</sup> THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le                      devant la Commission d'examen.

M. BÉNARD,

*Président,*

MM. LACOMBE,  
FRIEDEL.

} *Examineurs.*



CHARTRES  
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

—  
1962

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

## PROFESSEURS

*Doyen*..... M. ZAMANSKY

|                                 |   |                                                   |                                  |   |                                                 |
|---------------------------------|---|---------------------------------------------------|----------------------------------|---|-------------------------------------------------|
| JULIA G. ....                   | T | Analyse supérieure et Algèbre supérieure.         | DUGUÉ.....                       | T | Statistiques Mathématiques.                     |
| DE BROGLIE .....                | T | Théories physiques.                               | SOULAIRAC .....                  | T | Psychophysiologie.                              |
| PRENANT.....                    | T | Anatomie et Histologie comparées.                 | ULRICH .....                     | T | Physiologie Végétale.                           |
| GRASSÉ .....                    | T | Évolution des êtres organisés.                    | MARÉCHAL .....                   | T | Optique théorique et Appliquée.                 |
| PREVOST .....                   | T | Chimie organique.                                 | KIRRMANN .....                   | T | Théories Chimiques.                             |
| CHAUDRON .....                  | T | Chimie appliquée                                  | CHADEFAUD .....                  | T | Botanique.                                      |
| WYART.....                      | T | Minéralogie et Cristallographie.                  | M <sup>lle</sup> LE BRETON ..... | T | Physiologie de la nutrition.                    |
| TEISSIER .....                  | T | Zoologie.                                         | SALEM .....                      | T | Mathématiques générales.                        |
| MANGENOT .....                  | T | Biologie Végétale (Orsay).                        | LELONG .....                     | T | Application de l'analyse à la géométrie.        |
| AUGER .....                     | T | Physique quantique et Relativité.                 | DEVILLERS .....                  | T | Anatomie et Histologie Comparées.               |
| MONNIER .....                   | T | Physiologie Générale.                             | EHRESMANN .....                  | T | Topologie Algébrique.                           |
| PIVETEAU .....                  | T | Paléontologie.                                    | FRANÇON .....                    | T | Physique (S.P.C.N.).                            |
| ROCARD .....                    | T | Physique (E.N.S.).                                | GLANGEAUD .....                  | T | Géographie physique et Géologie dynamique.      |
| CARTAN .....                    | T | Mathématiques (E.N.S.).                           | GODEMENT .....                   | T | Mathématiques (M.P.C.).                         |
| LAFFITTE.....                   | T | Chimie générale.                                  | PISOT .....                      | T | Techn. Mathém. de la Phys.                      |
| FAVARD .....                    | T | Géométrie supérieure.                             | ROCH .....                       | T | Géologie.                                       |
| COULOMB .....                   | T | Physique du Globe                                 | SCHATZMAN .....                  | T | Astrophysique.                                  |
| M <sup>lle</sup> COUSIN .....   | T | Biologie Animale (S.P.C.N.).                      | TERMIER .....                    | T | Paléontologie stratigraphique.                  |
| CHRÉTIEN .....                  | T | Chimie minérale.                                  | ZAMANSKY .....                   | T | Mathématiques générales.                        |
| DRACH .....                     | T | Zoologie.                                         | LENNUIER .....                   | T | Physique (M.G.P.).                              |
| KASTLER .....                   | T | Physique (E.N.S.).                                | RIZET.....                       | T | Génétique (Orsay).                              |
| EPHRUSSI .....                  | T | Génétique.                                        | ROUTHIER .....                   | T | Géologie appliquée.                             |
| RIVIÈRE .....                   | T | Géologie (S.P.C.N.) et sédimentologie.            | M <sup>me</sup> TONNELAT .....   | T | Physique Théorique.                             |
| GAUTHERET .....                 | T | Biologie Végétale (P.C.B.).                       | DIXMIER .....                    | T | Mathématiques (M.P.C.).                         |
| LUCAS R. ....                   | T | Recherches Physiques.                             | SOUCHAY .....                    | T | Chimie générale.                                |
| THOMAS A. ....                  | T | Biologie cellulaire.                              | AIGRAIN .....                    | T | Électrotechnique générale.                      |
| ARNULF .....                    | T | Optique appliquée.                                | BRUSSET .....                    | T | Chimie systématique.                            |
| MORAND .....                    | T | Physique Enseignement.                            | LEVY M. ....                     | T | Physique théorique des hautes énergies (Orsay). |
| SOLEILLET .....                 | T | Physique (P.C.B.).                                | M <sup>me</sup> CHAIX .....      | T | Chimie biologique.                              |
| FORTIER .....                   | T | Mécanique exp. des Fluides.                       | M <sup>me</sup> HUREL-PY .....   | T | Biologie Végétale (P.C.B.).                     |
| DANJON .....                    | T | Astronomie.                                       | PIAUX .....                      | T | Chimie (M.P.C.).                                |
| PETIT .....                     | T | Biologie maritime.                                | BRUN .....                       | T | Mécanique théorique des Fluides.                |
| QUENEY .....                    | T | Météorologie et dynamique atmosphérique.          | LEDERER .....                    | T | Chimie biologique.                              |
| GALLIEN .....                   | T | Embryologie.                                      | M <sup>me</sup> DUBREIL .....    | T | Mathématiques (Agrégation).                     |
| EICHHORN .....                  | T | Botanique.                                        | M <sup>me</sup> LELONG .....     | T | Mathématiques (E.N.S.).                         |
| DE CUGNAC .....                 | T | Biologie Végétale (S.P.C.N.).                     | BELLAIR .....                    | T | Géologie (S.P.C.N.).                            |
| M <sup>lle</sup> CAUCHOIS ..... | T | Chimie Physique.                                  | COTTE .....                      | T | Physique électricité.                           |
| THELLIER .....                  | T | Physique du Globe.                                | DUBOIS J. E. ....                | T | Chimie organique.                               |
| L'HERITIER .....                | T | Biologie Générale (Orsay).                        | LAMOTTE .....                    | T | Zoologie (E.N.S.).                              |
| GRIVET .....                    | T | Radioélectricité (Orsay).                         | MICHEL A. ....                   | T | Chimie Minérale (Orsay).                        |
| PONCIN .....                    | T | Mécanique Générale.                               | OLMER .....                      | T | Énergétique générale.                           |
| DUBREIL .....                   | T | Arithmétique et théorie des Nombres.              | ROUAULT .....                    | T | Électricité (Orsay).                            |
| QUELET .....                    | T | Chimie organique.                                 | GAUTHIER .....                   | T | Mécanique appliquée.                            |
| CAGNIARD .....                  | T | Géophysique appliquée.                            | BARCHIEWITZ .....                | T | Chimie Physique.                                |
| CHAMPETIER .....                | T | Chimie macromoléculaire.                          | BROSSEL .....                    | T | Physique atomique.                              |
| CUVILLIER .....                 | T | Micropaléontologie.                               | BUSER .....                      | T | Physiologie comparée.                           |
| JUNG .....                      | T | Pétrographie.                                     | CAMUS .....                      | T | Physiologie Végétale B.M.P.V.                   |
| TRILLAT.....                    | T | Microscopie et diffraction électronique.          | CASTAING .....                   | T | Physique (Orsay).                               |
| WIEMANN .....                   | T | Chimie organique et structurale.                  | CURIEN .....                     | T | Minéralogie et Cristallographie.                |
| JACQUINOT .....                 | T | Spectroscopie et physique céleste (Orsay).        | MOYSE .....                      | T | Physiologie Végétale (Orsay).                   |
| VASSY .....                     | T | Physique de l'atmosphère.                         | NOIROT .....                     | T | Évolution des Êtres Organisés.                  |
| DESTOUCHES .....                | T | Théories Physiques.                               | PANNETIER .....                  | T | Chimie générale (Orsay).                        |
| AMIEL .....                     | T | Chimie générale.                                  | POSSOMPES .....                  | T | Zoologie.                                       |
| HOCART .....                    | T | Minéralogie et Cristallographie.                  | PULLMANN .....                   | T | Chimie théorique.                               |
| MATHIEU J. P. ....              | T | Physique (Optique).                               | TEILLAC .....                    | T | Physique Nucl. et Radio-activité.               |
| COUTEAUX .....                  | T | Biologie animale (P.C.B.).                        | TONNELAT .....                   | T | Biologie Physico-chimique.                      |
| MAY .....                       | T | Zoologie (Orsay).                                 | VILLE .....                      | T | Économétrie.                                    |
| CHOQUET .....                   | T | Théorie des fonctions et Topologie.               | WILLEMART .....                  | T | Chimie (P.C.B.).                                |
| FELDMANN .....                  | T | Biologie Végétale marine.                         | DODE .....                       | T | Chimie (Orsay).                                 |
| GUINIER .....                   | T | Physique des Solides (Orsay).                     | FREYMAN .....                    | T | Recherches Physiques.                           |
| JOST .....                      | T | Physiologie comparée.                             | GUINOCHET .....                  | T | Biologie Végétale S.P.C.N. (Orsay).             |
| FORTET .....                    | T | Calcul des Probabilités et Physique mathématique. | ROLLET .....                     | T | Chimie (P.C.B.).                                |
| SCHWARTZ .....                  | T | Calcul différentiel et intégral.                  | M <sup>lle</sup> JOSIEN .....    | T | Chimie (S.P.C.N.).                              |
| CHOARD.....                     | T | Physiologie végétale.                             | CHEVALLEY .....                  | T | Géométrie algébrique et théorie des groupes.    |
| MALAVARD .....                  | T | Aviation (Techn. Aéronaut.).                      | ARNOULT .....                    | T | Électronique (Orsay).                           |
| BRELOT .....                    | T | Calcul différentiel et intégral.                  | CHAPELLE .....                   | T | Physique (Orsay).                               |
| NORMANT .....                   | T | Synthèse organique générale.                      | DELANGE .....                    | T | Mathématiques (Orsay).                          |
| BENARD.....                     | T | Chimie Minérale.                                  | DENY .....                       | T | Mathématiques Générales (Orsay).                |
| BUVAT .....                     | T | Botanique (E.N.S.).                               | GERMAIN .....                    | T | Mécan. théor. des fluides.                      |

|                                 |   |                                                 |                                |   |                                                                               |
|---------------------------------|---|-------------------------------------------------|--------------------------------|---|-------------------------------------------------------------------------------|
| LUCAS G.....                    | T | Géologie.                                       | BOURREAU .....                 | T | Botanique.                                                                    |
| ALLARD .....                    | T | Chimie Physique.                                | CURIE D. ....                  | T | Physique (M.G.P.).                                                            |
| BERTHELOT .....                 | T | Phys. Fondamentale des Hautes Énergies (Orsay). | DURAND-DELGA .....             | T | Géologie                                                                      |
| BRICART.....                    | T | Météorologie et phys. de l'Atmosphère.          | FREON .....                    | T | Chimie organique (Orsay).                                                     |
| M <sup>me</sup> ALBE-FESSARD .. | T | Psychophysiologie.                              | HELLER .....                   | T | Physiologie végétale.                                                         |
| FRIEDEL .....                   | T | Physique des Solides (Orsay).                   | TORTRAT .....                  | T | Calcul des Probabilités.                                                      |
| JULIA M. ....                   | T | Études des Moléculaires naturelles complexes.   | CAILLEUX .....                 | T | Géologie (S.P.C.N.).                                                          |
| LENDER .....                    | T | Biologie Animale S.P.C.N. (Orsay).              | MAGNAN .....                   | T | Physique (S.P.C.N.).                                                          |
| MAGAT .....                     | T | Physico-chimie des radioéléments.               | DAUDEL.....                    | T | Mécanique ondulatoire appl. à la Chimie Théorique et à la Physique nucléaire. |
| M <sup>lle</sup> QUINTIN .....  | T | Électrochimie.                                  | M <sup>lle</sup> FOURCROY..... | T | Biologie Végétale (S.P.C.N.).                                                 |
| MONOD .....                     | T | Chimie du métabolisme.                          | M <sup>me</sup> CHOQUET-BRUAT  | T | Mécanique Analytique et Mécanique céleste.                                    |
| BENOIT .....                    | T | Physiologie animale (Orsay).                    | M <sup>lle</sup> VEIL .....    | T | Physiologie Générale.                                                         |
| DE POSSEL .....                 | T | Analyse numérique.                              | LWOFF .....                    | T | Microbiologie.                                                                |
| CHARLOT .....                   | T | Chimie analytique.                              | SIESTRUNCK .....               | T | Mécanique Physique et Expérimentale.                                          |
| HAISSINSKY .....                | T | Radiochimie.                                    | LACOMBE .....                  | T | Métallur. des métaux Nucléaires.                                              |
| LEMEE .....                     | T | Physiol. Vég. B.M.P.V. (Orsay).                 | BROCHARD .....                 | T | Physique P.C.B. (Orsay).                                                      |
| GUÉRIN .....                    | T | Chimie M.P.C. (Orsay).                          | CABANNES .....                 | T | Mécanique générale.                                                           |
| CHATELET M. ....                | T | Chimie (P.C.B.).                                | LESIEUR .....                  | T | Mathématiques M.P.C. (Orsay).                                                 |
| JEAN .....                      | T | Physique Nucléaire (Orsay).                     | MAZET .....                    | T | Mécanique générale (Orsay).                                                   |
| MATTLER .....                   | T | Physique (S.P.C.N.).                            | CAIRE.....                     | T | Géographie physique et Géologie Dynamique.                                    |
| MICHEL L.....                   | T | Phys. Théor. des Hautes Énergies (Orsay).       | COMOLET .....                  | T | Mécanique des Fluides.                                                        |
| BERGERARD .....                 | T | Zoologie (Orsay).                               | CORABŒUF .....                 | T | Physiologie Animale.                                                          |
| BERTIN .....                    | T | Électronique (Orsay).                           | DELLOUE .....                  | T | Physique de l'exosphère.                                                      |
| BOUSSIÈRES .....                | T | Chimie des Radioéléments (Orsay).               | GORENFIOT .....                | T | Botanique II (Orsay).                                                         |
| M <sup>me</sup> COUTURE .....   | T | Thermodynamique et Mécanique physique.          | HOUILLOU .....                 | T | Biologie Animale (P.C.B.).                                                    |
| ELLENBERGER .....               | T | Géologie appliquée sur le terrain.              | JULLIEN J. ....                | T | Chimie (P.C.B.).                                                              |
| FRANC. ....                     | T | Biologie animale (P.C.B.).                      | MALGRANGE .....                | T | Technique Mathématique de la Physique.                                        |
| SCHNELL .....                   | T | Botanique tropicale (Orsay).                    | OLIVIER .....                  | T | Anthropologie.                                                                |
| STOLKOWSKI .....                | T | Physiologie générale.                           | NOZERAN .....                  | T | Botanique II (Orsay).                                                         |
| ACHER .....                     | T | Chimie Biologique (Orsay).                      | BLANC-LAPIERRE ...             | T | Physique E.N.S. (Orsay).                                                      |
| BAUDOIN .....                   | T | Biologie animale (P.C.B.).                      | CHEVAUGEOM .....               | T | Botanique (Orsay).                                                            |
| BEAUMONT .....                  | T | Biologie animale (S.P.C.N.).                    |                                |   |                                                                               |
| BLAMONT .....                   | T | Géophysique Ionosphère.                         |                                |   |                                                                               |

Secrétaire général..... R. POUILLAIN.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale B à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris sous la direction de M. le Professeur BÉNARD.

Je le prie d'accepter mes remerciements très respectueux.

---

## INTRODUCTION

La facilité avec laquelle les atomes se déplacent dans un réseau cristallin est incompatible avec la notion de cristal parfait. Il est indispensable d'envisager des mécanismes de migration qui font intervenir des défauts de structure; cette hypothèse est confirmée non seulement par l'importance de la diffusion, phénomène fondamental résultant de ces déplacements individuels, mais aussi par l'étude d'un grand nombre de problèmes plus complexes comme le frittage, les changements de phases et les réactions chimiques gaz-solide ou solide-solide.

L'intérêt de la diffusion est très grand et revêt ainsi deux aspects qui sont, d'une part la possibilité d'étudier les imperfections structurales des solides et d'autre part d'apporter dans les problèmes précédemment cités les éléments nécessaires à leur compréhension. En effet, les différentes grandeurs, constantes de diffusion et énergies d'activation qui définissent les déplacements des atomes peuvent être considérées comme des données caractéristiques d'un édifice cristallin et elles sont directement liées à la nature des défauts responsables de ces déplacements.

Pour définir le solide réel, on peut partir du modèle rigide et parfaitement régulier correspondant au cristal idéal et lui apporter des modifications qui tiennent compte des réalités. Un réseau cristallin est continuellement déformé par les fluctuations thermiques et il s'établit à chaque température un équilibre des imperfections ainsi créées. Il existe aussi des défauts caractéristiques de la structure, dont le nombre dépend des traitements subis. D'autre part, un solide réel n'est pas indéfini et peut être polycristallin; il faut donc modifier le modèle précédent en introduisant la surface libre ainsi que les surfaces intercristallines. Le problème qui se pose est de savoir si l'introduction de ces surfaces suppose la création d'une zone de transition entre les deux milieux voisins ou entraîne simplement une discontinuité dans la structure. En fait, l'existence d'une région perturbée au voisinage de ces surfaces est établie théoriquement et expérimentalement, le seul point discutable étant l'épaisseur à attribuer à ces zones marginales. Il faut dire que les difficultés rencontrées

dans l'étude des phénomènes superficiels sont très grandes. La cause essentielle est dans la nécessité pour l'opérateur d'utiliser une méthode à l'échelle du processus observé; la faible importance de ce dernier vis-à-vis du phénomène massif exige la mise en œuvre de techniques très précises aussi bien pour le contrôle du matériau que pour la manipulation elle-même.

L'observation de la diffusion des atomes appartenant au réseau lui-même, réalisée avec des atomes radioactifs, est une méthode de choix pour étudier la structure du solide réel tel que nous l'avons défini. Cependant, pour des raisons que nous avons exposées, la plupart des travaux effectués sur des cristaux ioniques sont orientés vers la diffusion en volume alors que la diffusion intergranulaire et surtout la diffusion superficielle sont peu étudiées. Dans le travail présenté ici, nous avons abordé deux problèmes distincts :

1° La structure du joint de grains dans les halogénures alcalins NaCl, KCl et KI.

2° La décomposition thermique des perchlorates alcalins  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{CsClO}_4$ .

Parallèlement, nous avons fait une étude de l'auto-diffusion des ions. Notre but était de faire un rapprochement entre la diffusion intergranulaire et la structure du joint de grains dans les halogénures et, dans les perchlorates, de déterminer le rôle de la diffusion dans la réaction de décomposition de l'ion perchlorate.

### I. DIFFUSION : PRINCIPES ET MÉTHODES D'ÉTUDE.

#### *Définitions.*

#### *Diffusion en volume.*

#### *Diffusion intergranulaire.*

Calcul de la concentration.

Mise en évidence par autoradiographie.

Évaluation des coefficients.

Condition d'application.

## II. HALOGÉNURES ALCALINS.

### *Frittage.*

- Influence des différents facteurs.
  - Humidité de la poudre.
  - Impuretés.
  - Atmosphère.
- Propriétés des échantillons obtenus.
  - Densité.
  - Microscopie optique.
  - Microscopie électronique.

### *Diffusion.*

- Mesure du coefficient de diffusion apparent.
  - Allure des courbes et influence du temps de diffusion.
  - Résultats.
- Étude autoradiographique.
- Mesure du coefficient de diffusion intergranulaire de  $I^-$  dans KI.
  - Bicristaux.
  - Échantillons polycristallins.
  - Discussion des résultats.

## *Interprétation et conclusions sur la structure des joints de grains.*

- Influence des conditions de préparation.
- Comportement des différents ions.

## III. PERCHLORATES ALCALINS.

### *Introduction.*

### *Etude sur le frittage.*

- Autodiffusion.*
  - Méthode expérimentale.
  - Préparation des échantillons.
  - Préparation des dépôts radioactifs.
  - Traitement de diffusion.
  - Résultats et interprétation.

### *Décomposition thermique.*

- Méthode expérimentale.
- Résultats.
  - Allure des isothermes.
  - Influence de la température.
  - Interprétation.

### *Conclusions.*

### CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

## CHAPITRE I

### DIFFUSION: PRINCIPES ET MÉTHODES D'ÉTUDE

#### Définitions.

Dans l'étude du déplacement des atomes dans un solide polycristallin, on est amené à faire la distinction entre deux types de phénomènes qui intéressent, l'un la masse des cristaux, l'autre leur surface: ce sont, d'une part la diffusion en volume, et d'autre part la diffusion superficielle lorsqu'il s'agit de la surface libre et la diffusion intergranulaire lorsqu'il s'agit des surfaces de contact intercrystallines. Lorsque les conditions sont favorables, on observe suivant les contours de grains, une diffusion préférentielle qui permet donc de faire cette distinction. En réalité, l'observation se situe au voisinage de ces surfaces privilégiées et la superposition des deux phénomènes, massique et superficiel rend ce genre d'étude très délicat. Il est difficile, en effet, d'analyser les résultats obtenus sans faire des hypothèses sur le modèle à adopter pour ces régions mal définies; ainsi, il y a lieu de penser que, dans la plupart des cas, ce que nous avons appelé surface de contact intercrystalline est en réalité, à l'échelle atomique, un espace à trois dimensions, défini comme étant une zone de transition entre deux grains consécutifs, (1) région que l'on nomme joint de grains auquel nous attribuerons une largeur  $\delta$ . Nous verrons d'abord les méthodes d'étude pour la diffusion en volume et ensuite pour la diffusion intergranulaire.

#### Diffusion en volume.

Une étude de diffusion revient à définir un état initial où un atome a une certaine répartition dans un solide, et à suivre l'évolution de cette répartition avec le temps à une température donnée. Pratiquement, on détermine expérimentalement la concentration  $c$  fonction  $c(x, y, z, t)$  des coordonnées et du temps.

Avec des conditions initiales bien choisies, les surfaces d'équiconcentration sont des plans perpendiculaires à une direction de diffusion  $y$ . Le coefficient de diffusion  $D$  suivant cette direction est défini par la première loi de Fick:

$$q = -D \frac{\partial c}{\partial y}$$

Elle traduit la proportionnalité entre  $q$  la quantité de substance qui traverse un plan de surface unité pendant l'unité de temps et le gradient de concentration dans le plan perpendiculaire à la direction de diffusion.

Dans le cas où  $D$  peut être considéré comme indépendant de la concentration:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}$$

Cette équation qui est la deuxième loi de Fick, résolue en tenant compte des conditions initiales, donne les solutions  $c(y, t)$ . Une comparaison avec les valeurs expérimentales permet le calcul de  $D$ .

En général, les conditions initiales sont les suivantes:

$$\begin{aligned} t = 0 \quad c &= c_0 \quad \text{pour} \quad 0 < y < h \\ c &= 0 \quad \text{pour} \quad y > h \end{aligned}$$

Pour un solide semi-infini les solutions sont de la forme (2):

1°  $h$  infiniment grand par rapport à  $\sqrt{4Dt}$

$$c = c_0 / \sqrt{\pi} \int_y^\infty \exp -\tau^2 d\tau$$

( $\tau$  variable d'intégration) que l'on écrit:

$$c = c_0/2 \operatorname{erfc} y/\sqrt{4Dt} \quad (\text{I})$$

en posant:

$$2/\sqrt{\pi} \int_y^\infty \exp -\tau^2 d\tau = \operatorname{erfc}(y)$$

2°  $h$  du même ordre de grandeur que  $\sqrt{4Dt}$

$$c = c_0 / \sqrt{\pi} \int_{y-h/\sqrt{4Dt}}^{y+h/\sqrt{4Dt}} \exp -\tau^2 d\tau$$

en posant

$$2\sqrt{\pi} \int_0^y \exp -\tau^2 d\tau = \operatorname{erf}(y)$$

$$c = c_0/2 \left[ \operatorname{erf} \frac{h-y}{\sqrt{4Dt}} + \operatorname{erf} \frac{h+y}{\sqrt{4Dt}} \right] \quad (\text{II})$$

3°  $h$  du second ordre par rapport à  $\sqrt{4Dt}$

$$c = c_0 h \sqrt{\pi Dt} \exp -y^2/4Dt \quad (\text{III})$$

Une autre condition imposée peut être la suivante :  
 $c = c_0$  pour  $y = 0$  quel que soit le temps, on a alors :

$$c = c_0 \operatorname{erfc} y\sqrt{4Dt} \quad (\text{IV})$$

Dans le cas de la diffusion des éléments appartenant au solide lui-même ou autodiffusion, on a obligatoirement recours à des atomes radioactifs et les mesures de concentration se ramènent à des mesures d'activité.

Pratiquement, on peut mettre l'échantillon en contact intime avec un solide identique ayant des atomes marqués répartis uniformément; l'activité est donnée par la formule (I).

Si l'on effectue un mince dépôt radioactif, l'activité est exprimée par la formule (II) si  $t$  est du même ordre de grandeur que  $h^2/4D$  et par la formule (III) si  $t \gg h^2/4D$ .

Le plus souvent, on essaie de réaliser cette dernière condition parce qu'elle conduit à l'équation la plus simple :

$$A = A_0 h \sqrt{\pi Dt} \exp - y^2/4Dt$$

D'autre part, il faut remarquer que l'équation (II) n'est valable que si les deux milieux constitués par l'échantillon et le dépôt radioactif ont chacun une structure permettant de leur attribuer un même coefficient de diffusion. Cette condition est rarement réalisée et l'on est amené à admettre que la diffusion s'effectue beaucoup plus rapidement à l'intérieur du dépôt que dans la masse de l'échantillon. Dans ce dernier cas, si le dépôt est suffisamment épais et le temps de diffusion assez court pour que l'activité spécifique dans le plan  $y = 0$  puisse être considérée comme constante à quelques % près, la formule (IV) est applicable en première approximation :

$$A = A_0 \operatorname{erfc} y/2\sqrt{Dt}$$

La mesure de l'activité peut se faire par découpage ou abrasion, l'activité des épaisseurs enlevées étant évaluée par comptage. Cette dernière technique a l'avantage de permettre le tracé point par point de la courbe  $A = f(y)$  et de vérifier que la loi de diffusion dans un milieu semi-infini et homogène est bien suivie; toute anomalie peut être reliée à des conditions expérimentales mal choisies ou à des phénomènes parasites: évaporation du dépôt, diffusion superficielle, diffusion intergranulaire.

## Diffusion intergranulaire.

### Calcul de la concentration.

Les formules qui donnent l'activité en fonction de la profondeur de pénétration et du temps ne sont

valables que dans un milieu homogène défini par un seul coefficient de diffusion. Dans le cas où la diffusion intergranulaire n'est pas négligeable, il est nécessaire de distinguer :

- D coefficient de diffusion en volume,
- D' coefficient de diffusion intergranulaire.

Le calcul de la concentration a été fait par WHIPPLE <sup>(3)</sup> pour un joint d'épaisseur uniforme  $\delta$  parallèle à la direction de diffusion. En un point, la concentration dépend de deux variables :

- $y$ , distance à la surface,
- $x$ , distance au joint.

$$\begin{aligned} c &= c_1 + c_2 \\ c_1 &= c_0 \operatorname{erfc} \eta/2 \\ c_2 &= \eta/\sqrt{\pi} c_0 \int_0^1 \exp - \frac{\eta^2 \tau^2}{4} \operatorname{erfc} 1/2 \left( \frac{1}{\tau^2 \beta} - \frac{1}{\beta} + \xi \right) d\tau \end{aligned}$$

avec

$$\xi = x/\sqrt{Dt} \quad \eta = y/\sqrt{Dt} \quad \beta = \frac{1}{2} \frac{D'}{D} \frac{\delta}{\sqrt{Dt}}$$

$\tau$  étant une variable d'intégration et les conditions

$$\frac{D'}{D} \gg 1, \quad c = c_0 \text{ pour } y = 0$$

quel que soit le temps.

$c_1$  représente la contribution de la diffusion en volume et  $c_2$  la contribution de la diffusion intergranulaire qui est d'autant plus importante que  $\beta$  est grand.

Il faut remarquer que cette formule s'exprime en fonction des variables auxiliaires  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\beta$  qui, à un facteur près,  $1/\sqrt{Dt}$ , sont égales respectivement aux coordonnées  $x$ ,  $y$  et à  $D'\delta/2D$ .

Cette remarque très importante montre que la concentration en un point de coordonnées  $\xi$ ,  $\eta$  ne dépend que de  $\beta$ ; dans le cas où on opère à différentes températures, il est possible, en faisant varier la durée d'expérience, de maintenir le produit  $Dt$  constant. De cette façon, la concentration en un point  $x$ ,  $y$  dépend seulement du terme  $D'\delta/D$  et croît avec celui-ci. *Par conséquent, pour faire une étude de la diffusion intergranulaire en fonction de la température, les essais comparables devront être faits à  $Dt$  constant.*

Pour évaluer la concentration, il faut calculer l'intégrale :

$$\frac{\eta}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 \exp - \eta^2 \tau^2/4 \operatorname{erfc} \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\tau^2 \beta} - \frac{1}{\beta} + d\xi \tau \right) d\tau = J(\xi, \eta)$$

Ce calcul ne peut être fait que numériquement, après l'étude de la courbe représentant la fonction :

$$\exp - \frac{\eta^2 \tau^2}{4} \operatorname{erfc} \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\tau^2 \beta} - \frac{1}{\beta} + \xi \right)$$

WHIPPLE a tracé des courbes  $\eta = f(\xi)$  pour  $\beta = 0,1$ ,  $\beta = 1$  et  $\beta = 10$  pour des concentrations de 0,8, 0,6, 0,4 et 0,2; nous avons complété ces calculs pour des concentrations plus faibles, c'est-à-dire pour des valeurs plus élevées de  $\eta$  et aussi pour  $\beta = 0,3, 0,5, 5, 50$ , et 100.

### Mise en évidence de la diffusion intergranulaire par autoradiographie.

La mise en évidence d'une diffusion anormalement élevée dans certaines régions de l'échantillon peut se faire par l'étude de la courbe expérimentale  $C = f(y)$  ou par une méthode autoradiographique. Par exemple dans le cas où le dépôt radioactif peut être considéré comme infiniment mince, si  $\log C$  ne varie pas linéairement avec  $y^2$ , il est fort probable que la diffusion n'est pas uniquement due à un phénomène massif. Cependant, l'analyse des courbes donnant l'activité en fonction de la profondeur, déjà délicate dans le cas de la diffusion en volume, est très difficile lorsque le milieu étudié n'est pas homogène. La méthode la plus sûre consiste à évaluer, en chaque point, l'activité de la substance diffusante en utilisant l'action photographique des rayonnements émis. Une accumulation anormale d'élément radioactif se traduit par un noircissement plus intense, ce qui rend le phénomène visible.

Dans les conditions normales d'utilisation, la densité optique de l'image est proportionnelle au logarithme de l'intensité des rayonnements, pour un temps de pose constant.

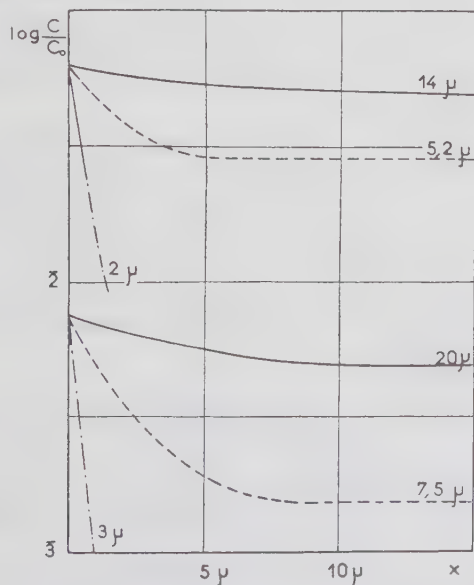


Fig. 1. — Courbes de concentration au voisinage du joint pour différentes valeurs de  $y$  et de  $t$ .

Nous allons considérer le cas d'autoradiographies effectuées perpendiculairement à la direction de diffusion, après des coupes successives; nous étudions ainsi la concentration en fonction de la distance au joint pour différentes profondeurs. Nous avons tracé sur la figure 1 des courbes représentant  $\log c/c_0$  en fonction de  $x$  pour des valeurs de  $\beta$  égales à 0,1, 0,3 et 1 calculées avec :

$$\delta D'/D = 10^{-4} \text{ cm} \quad \text{et} \quad D = 7,8 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Le tableau suivant donne, pour chaque courbe, la durée de l'expérience, la distance  $y$  à la surface et la valeur de la concentration pour  $x = 0$ .

| $\beta$ | $t$   | $y$ distance à la surface en microns |                                 |
|---------|-------|--------------------------------------|---------------------------------|
|         |       | $c/c_0 = 0,06$<br>pour $x = 0$       | $c/c_0 = 0,007$<br>pour $x = 0$ |
| 0,1     | 90 h  | 14                                   | 20                              |
| 0,3     | 10 h  | 5,2                                  | 7,5                             |
| 1       | 54 mn | 2                                    | 3                               |

La pente des tangentes à ces courbes est proportionnelle au gradient de concentration relatif  $\frac{1}{c} \frac{dc}{dx}$  dont dépend le contraste obtenu sur l'image autoradiographique; pour une valeur de  $x$  donnée au voisinage du joint, cette figure montre que, d'une part, cette pente augmente avec  $y$  et que d'autre part elle diminue quand  $t$  croît.

Pour mettre en évidence la diffusion intergranulaire, il y a donc intérêt à effectuer des autoradiographies loin de la surface et à réduire la durée de l'expérience. En tenant compte de ces deux conditions, il doit être possible de voir une diffusion préférentielle dans un joint, même quand le rapport  $D' \delta / D$  est très faible. Cependant une limite inférieure pour ce rapport est imposée par l'expérience et nous allons voir les facteurs qui interviennent dans cette limitation.

Au delà d'une certaine valeur de  $y$ , il n'est plus possible d'obtenir d'image autoradiographique, la concentration étant devenue trop faible. La sensibilité de l'émulsion aux rayonnements émis par l'isotope utilisé est donc un des facteurs déterminant; le plus petit rapport  $D' \delta / D$  décelable est celui pour lequel il est possible de voir la diffusion intergranulaire avec un contraste suffisant, à la limite de sensibilité de l'émulsion.

Les courbes précédentes donnent une idée des variations du contraste en fonction du temps de diffusion; mais pour que les comparaisons soient valables, nous les avons tracées dans le même domaine de concentration; ce qui est approximativement réalisé en choisissant des concentrations égales pour  $x = 0$ . Nous voyons que le fait de diminuer la durée de l'expérience augmente le contraste, mais

ceci pour des autoradiographies de plus en plus près de la surface. Ainsi quand le temps passe de 90 h à 54 mn,  $y$  varie de 14 à 2  $\mu$ , pour une concentration de 0,06  $c_0$ . Autrement dit, *quand le temps diminue, la quantité de substance radioactive qui a diffusé dans le joint et celle qui a diffusé en dehors du joint, diminuent mais leur rapport augmente*; le phénomène de diffusion préférentielle se trouve exalté et en même temps amené à une échelle plus faible; on conçoit que cette échelle doit être en rapport avec la méthode d'étude. Ainsi, il n'est pas possible d'effectuer des coupes à une distance de la surface inférieure à quelques microns; d'autre part, au voisinage du joint, la variation de concentration ne peut être rendue sur l'autoradiographie que dans la mesure où l'épaisseur apparente du joint est au moins égale à la distance définie par le pouvoir de résolution de l'émulsion. Nous allons préciser cette discussion à l'aide d'un calcul.

L'activité spécifique en un point est donnée par la relation :

$$\frac{A}{A_0} = \operatorname{erfc} \frac{\eta}{2} + J(\xi, \eta)$$

L'activité totale contenue dans un joint de largeur apparente  $\varepsilon$  et de longueur  $dl$  est égale à :

$$N_j = A_0 \sqrt{Dt} 2dl \int_y^\infty \operatorname{erfc} \frac{\eta}{2} d\eta + 2A_0 Dt \cdot dl \int_0^\infty \int_y^\infty J(\xi, \eta) d\xi d\eta$$

Dans le cas où tous les atomes radioactifs se trouvent très près de la surface, le nombre de particules reçues par l'émulsion est proportionnel à  $N_j$ . En réalité, il faut tenir compte de l'éloignement des sources radioactives; si la contribution au noircissement est surtout due aux rayonnements émis près de la surface à cause d'une plus grande activité, elle est aussi le fait des sources radioactives plus éloignées. Pour celles-ci il faut faire intervenir la diminution d'angle solide et l'absorption des rayonnements. Pour les deux termes de  $N_j$  nous pouvons introduire les facteurs correctifs  $k_1$  et  $k_2$ ; ces facteurs, voisins de  $\frac{1}{2}$  quand l'activité totale est accumulée près de la surface, varient avec la répartition des atomes radioactifs. Le nombre de particules reçues par l'émulsion par unité de surface sera alors égal à :

$$N_j' = A_0 \sqrt{Dt} k_1 \int_y^\infty \operatorname{erfc} \frac{\eta}{2} d\eta + \frac{2A_0 Dt}{\varepsilon} k_2 \int_0^\infty \int_y^\infty J(\xi, \eta) d\xi d\eta$$

Le rapport entre l'intensité du rayonnement reçu en provenance du joint et l'intensité correspondant

à la diffusion en volume sera donné par :

$$\frac{N_j'}{N_v'} = 1 + \frac{2Dt}{\varepsilon} \frac{k_2}{k_1} \frac{\int_0^\infty \int_y^\infty J(\xi, \eta) d\xi d\eta}{\int_y^\infty \operatorname{erfc} \eta/2 d\eta}$$

Avant de faire une application numérique, il est nécessaire de calculer  $\varepsilon$ . L'élargissement des joints dû à une diffusion latérale peut être évalué en étudiant la fonction

$$\int_y^\infty J(\xi, \eta) d\eta$$

Cette fonction est pratiquement nulle pour  $\xi = 3$ , c'est-à-dire pour  $x = 3\sqrt{Dt}$ . Sur l'image autoradiographique, on pourra prendre pour largeur apparente du joint  $6\sqrt{Dt}$  en ajoutant un terme pratiquement constant  $p$  qui dépend du pouvoir de résolution de l'émulsion, pour une exposition normale soit  $6\sqrt{Dt} + p$ . Cette valeur est une limite supérieure; pour des temps de pose assez courts, la largeur apparente doit être plus faible.

Nous allons calculer  $N_j'/N_v'$  pour différentes valeurs de  $y$  qui correspondent à des activités réellement décelables par autoradiographies. Ces activités peuvent être évaluées expérimentalement par une étude de diffusion sur un cristal unique. Nous prenons  $D'\delta/D = 2 \cdot 10^{-5}$  cm et  $\sqrt{Dt} = 10^{-4}$  cm,  $\varepsilon$  est égal à :  $6 \cdot 10^{-4}$  cm +  $10^{-3}$  cm =  $1,6 \cdot 10^{-3}$  cm ou 16  $\mu$ , la valeur de 10  $\mu$  pour  $p$  correspond à une émulsion courante.

On peut se faire une idée de l'échelle du phénomène observé en calculant les activités spécifiques dans le joint et en volume, pour  $\eta = 6$  soit  $y = 6 \mu$ ; on trouve respectivement  $2 \cdot 10^{-5} A_0$  et  $5 \cdot 10^{-5} A_0$ . Dans ce cas, sans négliger les facteurs correctifs, on peut faire l'approximation  $k_2/k_1 = 1$ , justifiée par les faits suivants :

1°  $\beta = 0,1$  : les lois de répartition des atomes radioactifs dans le joint et en volume sont voisines.

2° La distance de ces atomes à l'émulsion est faible par rapport à  $\varepsilon$ .

3° Les épaisseurs traversées par les rayonnements sont telles que les phénomènes d'absorption sont peu importants.

Les intégrales

$$\int_y^\infty J(\xi, \eta) d\xi d\eta$$

sont évaluées numériquement à partir des valeurs déjà calculées de  $J(\xi, \eta)$  pour  $\beta = 0,1$ ; les intégrales

$$\int_y^\infty \operatorname{erfc} \frac{\eta}{2} d\eta = 2 \operatorname{ierfc} \frac{\eta}{2}$$

se trouvent dans des tables (2).

Pour

$$y = 2\mu, 3\mu, 4\mu$$

on a :

$$\frac{N'_j}{N'_v} = 1,02, 1,05, 1,07$$

soient des différences de densité optique de 0,01, 0,02, 0,03 très faibles et qui se situent à la limite de précision des mesures photométriques. Ce calcul montre que la plus petite valeur de  $D'\delta/D$  pour laquelle une diffusion intergranulaire peut être mise en évidence est de l'ordre de quelques  $10^{-5}$  ce qui correspond à un rapport de quelques  $10^2$  pour  $D'/D$  en posant  $\delta = 10^{-7}$  cm. Il est évident que cette valeur limite peut varier suivant les conditions imposées : l'activité spécifique disponible et la nature du rayonnement émis dont dépendent la sensibilité de l'émulsion et la netteté de l'image autoradiographique.

En conclusion de cette étude nous pouvons dire que le temps de diffusion est la variable qui doit être choisie avec le plus de soin. La durée de l'expérience doit être la plus courte possible, tout en restant supérieure à une valeur définie approximativement par  $\sqrt{Dt} = 10^{-4}$  cm,  $\sqrt{Dt}$  représentant l'échelle du phénomène observé.

Après avoir mis en évidence une diffusion intergranulaire, il est intéressant de calculer le terme  $D'\delta/D$ ; ceci peut être fait par une méthode autoradiographique mais aussi plus simplement en étudiant les courbes donnant l'activité en fonction de la profondeur de pénétration.

### Évaluation des coefficients de diffusion intergranulaire.

L'activité totale contenue entre les plans  $y$  et  $y + dy$  est égale à :

$$2A_0Ldy\sqrt{Dt}\int_0^\infty J(\eta, \xi)d\xi + A_0Sdy\operatorname{erfc}\frac{\eta}{2}$$

$S$  étant la surface de l'échantillon

$L$  la longueur totale des joints.

L'activité spécifique à la profondeur  $y$  :

$$A(y) = 2A_0\frac{L}{S}\sqrt{Dt}\int_0^\infty J(\xi, \eta)d\xi + A_0\operatorname{erfc}\frac{\eta}{2}$$

se réduit à  $A_0\operatorname{erfc}\frac{\eta}{2}$  quand il n'y a pas de diffusion préférentielle aux joints; elle tend vers

$$2A_0\frac{L}{S}\sqrt{Dt}\int_0^\infty J(\eta, \xi)d\xi$$

pour des valeurs de  $y$  élevées et d'autant plus rapidement que  $L/S$  est grand. Il y a intérêt à opérer sur des échantillons polycristallins à grains fins

pour accroître  $L/S$ ; il faut néanmoins que la largeur apparente des joints soit au plus égale au diamètre des grains. En effet, la formule établie par WHIPPLE pour un joint isolé est applicable à un échantillon polycristallin à condition qu'il n'y ait pas d'interaction entre deux joints voisins. Si  $d$  est le diamètre d'un grain et  $6\sqrt{Dt}$  la largeur apparente, cette condition s'exprime par :

$$d > 6\sqrt{Dt}$$

Nous allons voir d'abord l'influence du temps de diffusion sur l'allure du phénomène observé; la figure 2 représente des courbes théoriques calculées pour :

$$\begin{aligned} D'\delta/D &= 6.10^{-3} \text{ cm}, & D &= 2,5.10^{-11} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1} \\ d &= 5.10^{-2} \text{ cm} & \text{et} & L/S = 2/d = 40 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

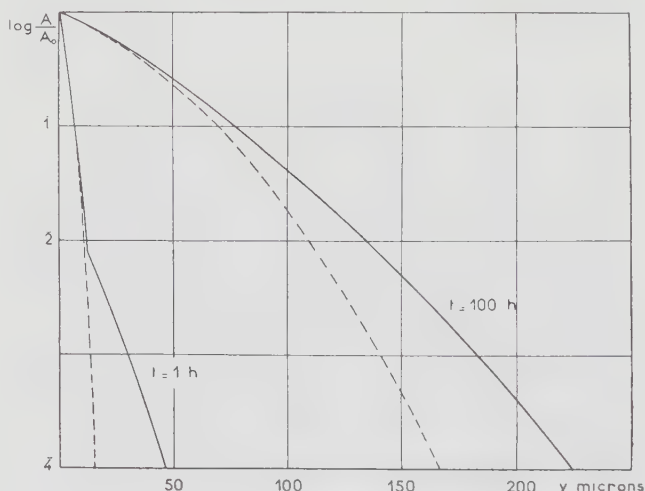


Fig. 2. — Courbe de pénétration  $\log \frac{C}{C_0} = f(y)$  pour un échantillon polycristallin. Influence du temps de diffusion.

Pour un temps très long,  $t = 100$  h, il n'y a pas d'anomalie apparente sur la courbe  $\log A/A_0 = f(y)$  qui ressemble à la courbe tracée en pointillés, relative à une diffusion dans un monocristal. Il est possible de calculer un coefficient de diffusion apparent défini par :

$$\log A/A_0 \simeq \operatorname{erfc} y/2\sqrt{D_A t} \quad D_A > D$$

soit ici

$$D_A = 4.10^{-11} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1} \simeq 2D.$$

Il faut remarquer que  $D_A$  dépend essentiellement du temps de diffusion et pour cette raison n'a pas grande signification. Pour  $t = 1$  h, nous voyons une cassure dans la courbe, ce qui est caractéristique d'une diffusion dans un milieu non homogène. Nous

retrouvons un résultat précédent : l'importance du temps de diffusion sur la mise en évidence de la diffusion intergranulaire.

Pour des valeurs de  $y$  élevées, nous pouvons écrire :

$$\text{Log} \frac{A}{A_0} = \text{Log} \int_0^{\infty} J(\eta, \xi) d\xi + \text{constante}$$

l'allure de la courbe ne dépend pas de  $L/S$  rapport difficile à évaluer dans un agrégat polycristallin.

Sur la figure 3, nous avons tracé les courbes calculées pour différentes valeurs de  $D'\delta/D$ , les autres variables étant fixées ( $d = 5 \cdot 10^{-2}$  cm,  $\sqrt{Dt} = 5 \cdot 10^{-4}$  cm). Nous remarquons que pour  $D'\delta/D = 10^{-1}$  cm,

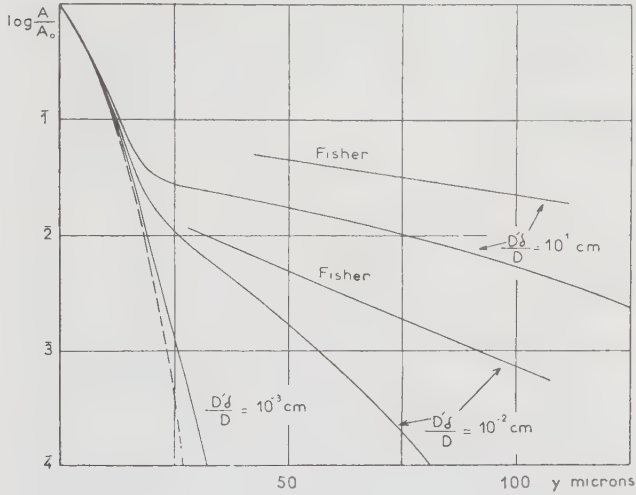


Fig. 3. — Courbes de pénétration  $\log \frac{C}{C_0} = f(y)$  calculées pour différentes valeurs de  $\frac{D'\delta}{D}$ .

c'est-à-dire  $\beta = 100$ , la fonction :

$$\int_0^{\infty} J(\xi, \eta) d\xi$$

peut être représentée approximativement par  $\exp(-\eta^a)$  avec  $a$  voisin de 1. Autrement dit, pour des valeurs élevées de  $y$ ,  $\text{Log} A/A_0$  varie linéairement avec  $y$ ; nous retrouvons la loi établie par FISHER (4) qui n'est valable que pour les faibles concentrations et  $\beta > 100$ .

Nous avons tracé la droite déduite de la théorie de Fisher pour  $\beta = 100$ ; cette droite ne correspond pas exactement à la droite moyenne que nous pourrions tracer à partir de la courbe précédente. Cette différence, encore plus nette pour  $\beta = 10$ , peut s'expliquer car l'expression obtenue par Fisher :

$$A = A_0 \exp - \frac{\eta}{\pi \frac{1}{4} \beta \frac{1}{2}} \text{erfc} \frac{\xi}{2}$$

a été établie à partir de données théoriques simpli-

fiées et il n'est pas possible, mathématiquement, de passer de la formule de WHIPPLE à celle de FISHER, en faisant une approximation pour  $\beta$  et  $y$  élevés. Il n'en reste pas moins vrai que pour les valeurs de  $D'\delta/D$  élevées, la simplicité de la théorie de FISHER permet un calcul rapide du coefficient de diffusion intergranulaire et l'erreur systématique introduite sur  $D'$  a peu d'importance vis-à-vis de l'indétermination sur  $\delta$  (5).

Avec la théorie de WHIPPLE il est également possible de calculer  $D'\delta$  en comparant les courbes expérimentales et les courbes théoriques. Pour deux valeurs de  $\eta$ ,  $\eta_1$ , et  $\eta_2$  suffisamment élevées pour que la diffusion en volume soit négligeable, on peut calculer les variations du rapport des activités soit  $A\eta_1/A\eta_2$  en fonction de  $\beta$ ; les figures 4 et 5 représentent de telles variations pour  $\eta_1 = 6$  et  $\eta_2 = 8, 10$  et 12.

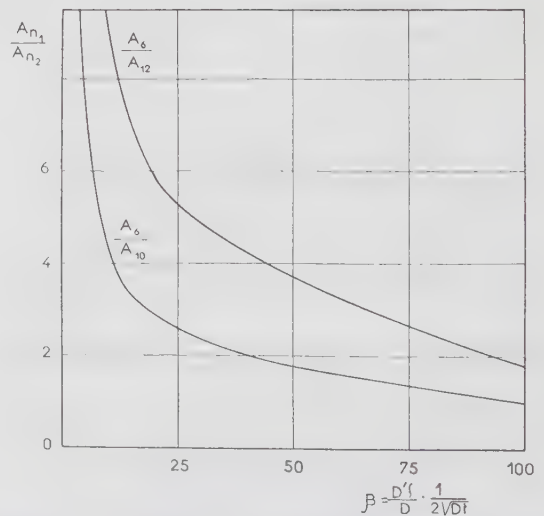
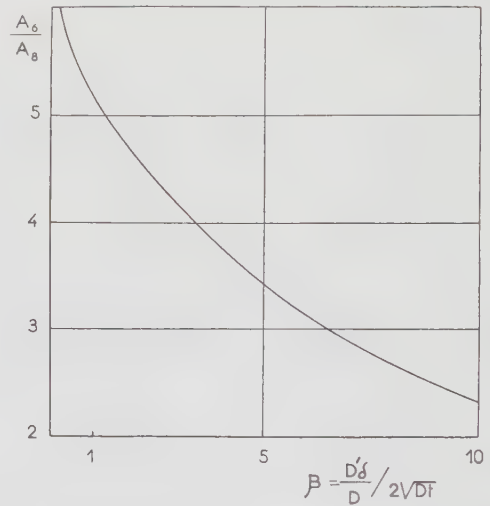


Fig. 4 et 5. — Variations du rapport  $A\eta_1/A\eta_2$  en fonction de  $\beta$ .

Ayant déterminé  $A\eta_1/A\eta_2$  expérimentalement par

découpage et comptages, ces dernières courbes permettent de calculer  $\beta$  et par suite  $D'\delta/D$ . Cette méthode est difficilement applicable pour les faibles valeurs de  $\beta$ . On peut alors essayer d'évaluer par autoradiographie la profondeur de pénétration dans le joint; cette profondeur est définie arbitrairement par la plus petite valeur de  $y$  pour laquelle les joints sont visibles sur une autoradiographie effectuée dans des conditions bien déterminées. Elle correspond à une activité minimum décelable qui peut être évaluée expérimentalement avec un cristal unique ayant subi un traitement de diffusion. Pour la diffusion en volume, on peut considérer que le nombre de particules reçu par l'émulsion est proportionnel à :

$$A_0 \operatorname{erfc} y_v/2\sqrt{Dt}$$

activité spécifique à la profondeur  $y_v$  alors que pour le joint, ce nombre est proportionnel à l'activité contenue dans un élément de volume pris à la profondeur  $y_j$  soit :

$$\frac{2 A_0 \sqrt{Dt} \int_0^\infty J(\xi, \eta_j) d\xi}{\varepsilon} + A_0 \operatorname{erfc} y_j/2\sqrt{Dt}$$

$\varepsilon$  étant la largeur apparente du joint. Cette approximation est justifiée si la coupe est effectuée dans une région où l'activité décroît très vite avec  $y$ ; c'est précisément le cas à la limite de pénétration. La figure 6 représente les variations de  $y_j$  en fonction de  $\beta$  qui ont été calculées à partir de la formule précédente avec  $\sqrt{Dt} = 5.10^{-4}$  cm,  $\varepsilon = 30.10^{-4}$  cm et  $A/A_0 = 0,0004$  correspondant à  $y_v = 25 \mu$ .

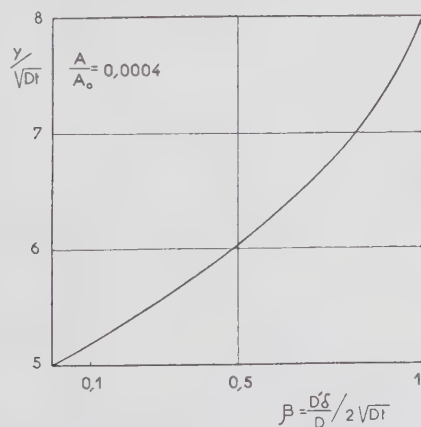


Fig. 6. — Profondeur de pénétration en fonction de  $\beta$  pour une concentration telle que  $A/A_0 = 0,0004$ .

En résumé, nous pouvons dire que le calcul de  $D'\delta$  peut être fait suivant deux méthodes :

1° par découpage de l'échantillon et comptages des tranches enlevées. Pour  $\beta > 100$  le calcul de  $D'\delta$  peut se faire en utilisant la formule de FISHER alors

que pour  $\beta < 100$ , il doit être fait à partir de courbes théoriques tracées avec la théorie de WHIPPLE.

2° par abrasions et autoradiographies;  $D'\delta$  est évalué en mesurant la profondeur de pénétration. Cette méthode est la seule utilisable pour les faibles valeurs de  $\beta$ .

#### Conditions d'application des théories précédentes.

La théorie de WHIPPLE aussi bien que celle de FISHER ne peut s'appliquer que si l'activité spécifique reste constante à la surface de l'échantillon. Il semble que cette condition soit difficile à réaliser; en effet, pour la diffusion en volume, il existe un cas où expérimentalement il est possible de fixer la concentration à l'origine; c'est celui où l'échantillon se trouve en contact intime avec un solide identique dans lequel la concentration en atomes radioactifs est uniforme et égale à  $A_0$  et l'on a pour  $y = 0$ ,  $A = A_0/2$  quel que soit le temps.

Pour étudier la diffusion intergranulaire, une méthode analogue peut être utilisée, en accolant deux échantillons identiques l'un étant uniformément radioactif; toutefois, il faut supposer que la mobilité des atomes considérés est suffisamment grande à l'interface pour qu'il n'y ait pas d'appauvrissement à l'aplomb des joints.

D'autre part, la concentration peut être considérée comme constante, en première approximation, avec un dépôt mince pour :

1°  $t$  faible.

2° une diffusion très rapide à l'intérieur du dépôt lui-même et l'on a :

$$A = A_0 \operatorname{erfc} y/\sqrt{4Dt}$$

En calculant l'épaisseur minimum que le dépôt doit avoir pour qu'un temps de diffusion donné n'entraîne pas une perte d'activité spécifique supérieure à  $1/10$ , nous trouvons  $h = 20/\sqrt{\pi} \cdot \sqrt{Dt}$ ; soit pour une valeur couramment utilisée  $\sqrt{Dt} = 10^{-4}$  cm,  $h = 10 \mu$ .

Il semble donc que toutes les mesures effectuées à l'aide de dépôts trop minces sont entachées d'une erreur systématique difficile à évaluer. Les courbes de concentration pour des expériences effectuées dans ces conditions sont « tassées » et l'analyse en supposant l'activité constante à la surface donne un coefficient de diffusion intergranulaire plus élevée qu'il n'est en réalité.

En utilisant un dépôt relativement épais, nous sommes ramenés à un cas intermédiaire entre les deux cas envisagés plus haut; il y a de fortes chances pour que tout se passe comme si la concentration

à l'interface dépôt-échantillon était maintenue constante et égale à une valeur voisine de  $A_0$ . C'est cette méthode que nous avons utilisée.

La théorie de WHIPPLE étant valable pour des joints perpendiculaires à la surface, il est souhaitable d'utiliser des échantillons dans lesquels les joints remplissent autant que possible cette condition, si l'on veut effectuer une étude quantitative.

D'autre part, si le coefficient de diffusion intergranulaire dépend, comme pour les métaux, de

l'orientation relative des cristaux contigus, la valeur  $D'\delta$  déterminée avec des échantillons polycristallins est une valeur moyenne.

Enfin, la seule quantité observable étant  $D'\delta/D$ , il est nécessaire de connaître  $D$  pour calculer  $D'\delta$ . En général, à basse température,  $D$  n'est pas mesuré expérimentalement mais obtenu par extrapolation à partir des valeurs de hautes températures; il s'ensuit donc une imprécision sur  $D$  et par suite sur  $D'\delta$ .

---

## CHAPITRE II

### HALOGÉNURES ALCALINS

#### Frittage.

Les métaux ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux où les trois types de diffusions massique, intergranulaire et superficielle, ont été étudiées<sup>(5)</sup>. Cet intérêt pour les métaux est dû à leur importance industrielle mais aussi à leur préparation relativement aisée. La situation des solides non métalliques est très différente. En général, les expérimentateurs ont cherché à déterminer les coefficients de diffusion massique et l'énergie d'activation correspondante. Pour cela, ils ont utilisé soit des cristaux uniques, soit des agrégats polycristallins obtenus par frittage, le choix du matériau étant fonction des facilités de préparation.

Le cas des oxydes est particulièrement caractéristique : après des essais variés sur des frittés, on s'oriente de plus en plus vers l'utilisation de cristaux uniques préparés à très haute température. Il faut dire que les méthodes de frittage ne donnent pas toujours des échantillons polycristallins présentant toutes garanties pour des études précises. Les écarts avec la densité théorique sont souvent très importants et limitent beaucoup la portée des résultats obtenus.

En ce qui concerne les halogénures alcalins, la préparation courante de gros cristaux uniques à partir de sels fondus a permis l'étude de la diffusion en volume dans de bonnes conditions. La présence dans un même sel, de deux types d'ions, la possibilité de relier la mobilité des ions à la conductivité ionique ont retenu suffisamment l'attention des expérimentateurs et des théoriciens pour que la diffusion intergranulaire ne soit pas abordée. Toutefois, LAURENT<sup>(14)</sup> dans son travail de thèse a étudié l'autodiffusion des anions et des cations dans plusieurs séries d'halogénures comportant un ion commun ; il a, en outre établi une comparaison entre les mobilités des ions, d'une part dans les cristaux uniques et d'autre part dans les agrégats polycristallins. L'importance des résultats obtenus nous a amené à poursuivre ces travaux sur lesquels nous reviendrons à l'occasion de la diffusion proprement dite.

Nous allons d'abord revoir les conditions de préparation des échantillons polycristallins. Nous avons

étudié les trois sels : chlorure de sodium, chlorure de potassium et iodure de potassium.

En général, pour obtenir un solide sous forme polycristalline, deux méthodes peuvent être utilisées : le refroidissement de la substance fondue ou la compression de poudre suivie de recuit. Dans le cas des halogénures alcalins, la première méthode n'est pas facile à mettre en œuvre et les agrégats polycristallins obtenus n'ont pas comme FORTY<sup>(6)</sup> l'a montré, toute la solidité désirable. Il semble que l'on doive les considérer comme résultant d'une juxtaposition de cristaux sans liens entre eux, un effort mécanique minime ayant pour effet de séparer les grains. Par contre, la seconde méthode, utilisée par LAURENT, donne des solides compacts doués de propriétés mécaniques réelles. Afin de préciser les meilleures conditions de préparation, nous avons donc entrepris une étude du frittage.

Le but à atteindre était l'obtention d'échantillons ayant une densité très proche de la densité théorique. Cette densité a été mesurée avec une grande précision en utilisant la méthode par poussée hydrostatique dans un liquide de densité élevée, ici le 1-2 di-bromo-éthane.

Les opérations à effectuer sont les suivantes :

- 1° préparation de la poudre.
- 2° compression.
- 3° recuit.

Avant de voir l'influence des différents facteurs sur le produit final, il faut remarquer que les problèmes posés par le frittage des halogénures alcalins sont très différents de ceux posés habituellement. En effet, dans le cas de ces sels, la compression, lorsqu'elle est suffisante, permet d'atteindre la densité maximum théorique. Des diagrammes de Laue nous ont montré que le comprimé était alors microcristallin. Il faut sans doute relier ce fait aux propriétés plastiques de ces halogénures. En chauffant la recristallisation rapide entraîne une augmentation de volume de l'échantillon. Ensuite, intervient un grossissement des grains avec densification qui s'apparente à ce qu'on observe habituellement dans la préparation des frittés. Nous voyons que le pro-

blème important est d'éviter la dilatation qui se produit au début du recuit.

Nous avons d'abord essayé, sans succès, de faire des recuits à basse température de façon à diminuer la vitesse de recristallisation. Finalement, le peu de reproductibilité des résultats nous a amené à considérer un facteur important difficilement contrôlable : l'humidité de la poudre. Nous avons également étudié l'influence d'impuretés et le rôle de l'atmosphère environnante pendant le recuit.

### *Influence des différents facteurs.*

#### *Humidité de la poudre.*

Il est difficile de contrôler l'humidité d'une poudre et de faire varier la quantité d'eau absorbée. Il faut de plus préciser que ce sont des traces d'humidité qui sont ici en cause. Les sels très purs utilisés produits « Merck pour analyse » ne sont pas hygroscopiques, mais contiennent certainement de l'eau retenue lors de la cristallisation. De plus le broyage à l'air introduit de l'humidité.

Nous allons considérer deux cas extrêmes qui correspondent à des conditions de travail très différentes. La première méthode utilisée est la suivante : les cristaux broyés dans un mortier en agate sont séchés dans une étuve à 200 °C pendant 3 h; la poudre est placée dans un moule en acier entre deux pistons et comprimée; le comprimé est immédiatement introduit dans un four afin d'effectuer le recuit.

La seconde méthode consiste à chauffer la poudre à plus haute température par exemple 500 °C pour KI avec une montée en température lente et pendant quelques heures. La poudre est introduite dans le moule à l'intérieur d'une étuve chauffée à 250 °C. La compression s'effectue sous vide. Un dispositif spécial, analogue à celui utilisé pour préparer les pastilles de KBr pour les études en infrarouge permet de faire un vide primaire pendant la compression.

La figure 7 montre l'influence du mode de préparation sur la densité après recuit pour des échantillons de KI ayant subis différentes compressions. Nous avons représenté la courbe qui donne la densité d'un comprimé avant recuit, densité qui ne dépend pas du mode de préparation de la poudre. La courbe inférieure correspond à la densité après recuit de 90 h à 560 °C pour une poudre préparée suivant la première méthode. La dilatation des échantillons pendant le chauffage, nulle pour les faibles pressions apparaît à partir d'une pression de l'ordre de 1 t/cm<sup>2</sup>, s'accroît et est maximum pour les pressions élevées qui permettent d'atteindre la densité théorique avant recuit. La courbe supérieure correspond à une poudre préparée suivant la seconde méthode et des échantillons recuits comme précédemment.

Elle montre que dans ce cas, il n'y a plus de dilatation pendant le chauffage. Ces résultats s'expliquent de la manière suivante. L'humidité emprisonnée dans le comprimé s'en va d'autant plus facilement que la compression a été plus faible et la dilatation observée est due aux difficultés créées par le solide qui s'oppose à ce départ avec d'autant plus de force que sa compacité est plus grande.

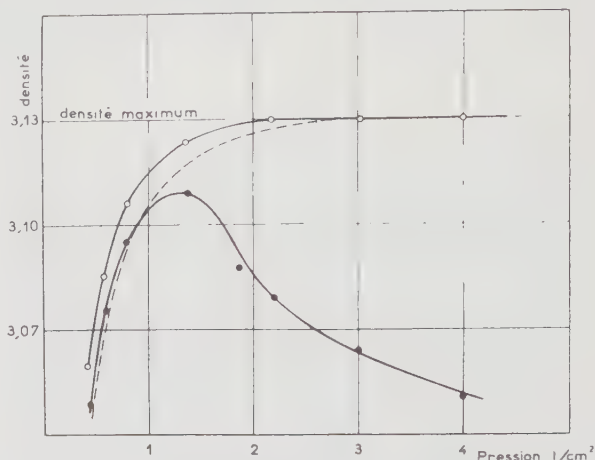


Fig. 7. — Densité des échantillons polycristallins (KI) en fonction de la compression. Influence de l'humidité.

... avant recuit      ● poudre humide  
— après recuit      ○ poudre sèche

Après un grand nombre d'essais, où nous avons fait varier les conditions de préparation, nous avons constaté que le chauffage de la poudre à haute température avant compression était absolument nécessaire. Il semble que les dernières traces d'humidité ne disparaissent qu'à haute température, cette opération étant facilitée par des chauffages et broyages successifs.

Nous avons dit que l'humidité n'avait pas d'influence sur la densité obtenue après simple compression. En réalité, à la température ordinaire les comprimés subissent une dilatation très lente en rapport avec l'humidité de la poudre utilisée. Mais la propriété la plus caractéristique est la transparence des échantillons. La pression à partir de laquelle on obtient un comprimé transparent est d'autant plus basse que la poudre est plus sèche. Pour un comprimé préparé suivant la seconde méthode, c'est-à-dire dans les meilleures conditions possibles, cette pression minimum est celle qui donne la densité théorique soit 3t/cm<sup>2</sup> pour KI. De plus cette transparence peut subsister même après recuit. *Quelle que soit la taille des grains, les agrégats obtenus sont transparents si la poudre de départ a été bien séchée, et opaques dans le cas contraire.*

En outre, nous avons observé que la rapidité avec laquelle les grains grossissent et la taille maxi-

mun des cristaux, sont d'autant plus grandes que la poudre de départ était plus sèche. Après un recuit de plusieurs jours à 550 °C pour KI la grosseur moyenne des grains peut ainsi varier de 1/10 de mm à quelques mm suivant les conditions de séchage.

*Il apparaît donc nettement que l'humidité a une influence très grande sur les propriétés des agrégats polycristallins; des traces d'humidité sont suffisantes pour modifier le produit final sans que des recuits de plusieurs semaines ne puissent rien y changer: la taille des grains ne varie plus et les échantillons restent opaques.*

#### Impuretés.

Nous avons préparé des mélanges (sel + impureté) contenant quelques % d'ions étrangers en évaporant des solutions de composition déterminée. Nous avons ensuite ajouté à la poudre des quantités calculées de ces mélanges de façon à obtenir des concentrations en impureté de l'ordre de 200 ppm. La poudre est ensuite séchée, des broyages et séchages successifs permettant d'atteindre une bonne homogénéité.

Les résultats les plus nets que nous ayons obtenus concernent les cations divalents. Les échantillons préparés dans les meilleures conditions définies plus haut, restent transparents et ont une densité voisine de la densité maximum théorique. Le fait important à signaler est la grosseur des grains qui semble être stoppée par l'addition de ces impuretés divalentes. Pour tous les halogénures étudiés, cet effet a été observé: pour KI, une poudre contenant 200 ppm de calcium donne une grosseur de grains moyenne de 50  $\mu$  avec une densité de 3,126 soit 99,9 % de la densité du monocristal.

#### Atmosphère.

L'influence de l'atmosphère environnante sur l'aptitude d'une poudre au frittage est un fait couramment établi. Le mécanisme de cet effet est souvent difficile à expliquer. En général, on fait intervenir des variations dans la structure ou la stabilité du composé en relation avec la composition de l'atmosphère.

A haute température, les halogénures alcalins sont stables dans l'air sec. E. BRINER et P. ROTH (7) ont montré qu'en faisant passer un courant d'air saturé d'humidité il était possible d'observer un début d'hydrolyse. Les essais décrits précédemment ont été faits à l'air libre dans des nacelles en alumine ou en porcelaine. Nous avons également opéré dans un courant d'argon sec sans observer de changement dans le processus de frittage.

D'autre part, des essais effectués sous vide, en ampoules scellées ou dans un tube laboratoire ne nous ont pas donné de résultats concluants en raison des difficultés rencontrées. Il semble que pendant la période où la recristallisation se produit le comprimé

soit doué de propriétés absorbantes remarquables; dans une enceinte que l'on vide, l'échantillon a tendance à piéger des vapeurs difficiles à éliminer provenant des graisses ou du dégazage des parois. Cette absorption accompagnée de coloration est irréversible et on observe parallèlement un blocage du grossissement des grains. Un phénomène analogue se produit lorsque le comprimé a été manipulé, avant d'être recuit, dans l'air contaminé par des vapeurs organiques.

En conclusion, nous pouvons dire que l'étude de l'influence de l'atmosphère environnante s'est, essentiellement limitée, dans notre cas, à considérer les gaz ou substances qui pouvaient être absorbés aux joints des grains. Les atomes ainsi fixés au même titre que les impuretés déjà existantes influent beaucoup sur le phénomène de frittage. Cette influence est particulièrement nette pour les halogénures alcalins.

#### Propriétés des échantillons obtenus.

Nous allons voir pour les trois sels NaCl, KCl et KI les résultats obtenus en considérant d'abord la densité apparente des échantillons.

#### Densité.

La densité a été mesurée en utilisant la méthode par poussée hydrostatique dans un liquide de densité élevée le 1-2 dibromoéthane. Ce liquide a été choisi parce qu'il mouille bien les halogénures alcalins. Nous avons mesuré sa densité par rapport à l'eau; elle varie de 2,1958 à 2,1758 entre 15 et 21 °C. Nous avons également déterminé par la même méthode, la densité théorique maximum en mesurant la densité de cristaux uniques à 18 °C :

|      |        |
|------|--------|
| NaCl | 2,1645 |
| KCl  | 1,9885 |
| KI   | 3,1295 |

En utilisant un thermomètre au 1/10 de degré pour mesurer la température du liquide de référence et en faisant les pesées sur une balance donnant le 1/10 de mg, l'erreur relative sur la densité est inférieure à quelques 10<sup>-4</sup>.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus pour les deux types d'essais correspondants aux deux conditions de travail définies plus haut :

| Sels | Essais type I      |                    | Essais type II                    |                    |
|------|--------------------|--------------------|-----------------------------------|--------------------|
|      | $d_{\text{moyen}}$ | $r_{\text{moyen}}$ | $d_{\text{moyen}}$                | $r_{\text{moyen}}$ |
| NaCl | 60 $\mu$           | 0,988              | { de 50 $\mu$<br>à quelques<br>mm | 0,9992             |
| KCl  | 80 $\mu$           | 0,988              |                                   | 0,9992             |
| KI   | 100 $\mu$          | 0,985              |                                   | 0,9988             |

La compression choisie pour chaque sel est celle qui donne la densité maximum avant recuit soit 9, 8, et 3 t/cm<sup>2</sup> pour NaCl, KCl et KI respectivement.

Nous avons calculé le rapport  $r$  entre la densité mesurée et la densité maximum. Nous avons porté sur ce tableau la valeur moyenne de  $r$  pour une série d'essais avec le diamètre moyen des grains des échantillons correspondants. On voit que pour les essais du type I la densité théorique est atteinte à 1,2-1,5 % près alors que pour les essais du type II, elle est atteinte à 0,1 % près. Il faut de plus remarquer que, dans le premier cas le diamètre moyen indiqué n'a pas pu être dépassé, 60, 80 et 100  $\mu$  constituant des valeurs maximales atteintes après une centaine d'heures de recuit. Au contraire, dans le second cas nous avons obtenu des grains de plusieurs millimètres et pour avoir des grains fins, il faut soit effectuer le recuit à basse température, soit introduire des impuretés.

Nous devons ajouter que les résultats qui figurent dans le tableau précédent correspondent uniquement aux deux cas extrêmes envisagés; en réalité, des essais effectués en faisant varier les conditions de préparation donnent des résultats intermédiaires et la densité est d'autant plus proche de celle du monocristal que l'humidité a été éliminée avec plus de précautions.

#### *Observation en microscopie optique.*

Pour déterminer la dimension des grains, nous avons fait des examens en microscopie optique par réflexion après attaque de la surface avec un solvant approprié, constitué par un mélange d'eau et d'alcool. L'échantillon poli est plongé pendant quelques secondes dans le solvant et est ensuite lavé à l'alcool absolu.

Pour les essais de type I, on aperçoit les différents cristaux, mais aussi des trous situés soit aux joints des grains soit à l'intérieur. Un calcul approché permet d'évaluer l'importance de ces trous en mesurant leur nombre et leur dimension pour une surface déterminée; on retrouve bien l'écart entre la densité observée et la densité théorique. De plus, des abrasions successives montrent que ces trous sont de forme sphérique sans relation entre eux et qu'ils ne constituent pas une porosité ouverte.

Pour les essais de type II, il est difficile de mettre en évidence les joints de grains et l'absence de trous est caractéristique. Cependant la distinction entre deux cristaux contigus peut se faire en prolongeant l'action du solvant pendant quelques minutes; ce sont alors les figures d'attaque différentes suivant l'orientation qui permettent de faire cette distinction.

#### *Observation en microscopie électronique.*

Nous avons également fait des observations en microscopie électronique sur des échantillons ayant subi une attaque thermique. Pour cela il suffit de les chauffer pendant quelques heures à une température proche de la température de fusion. Les figures d'évaporation présentent des directions privilégiées en relation avec l'orientation des cristaux et permettent de distinguer deux cristaux voisins.

Les planches I et II représentent des photographies obtenues avec des répliques de carbone effectuées sur des agrégats polycristallins de chlorure de potassium qui ont été chauffés pendant 6 h à 720 °C. La planche I correspond à un échantillon de type I et la planche II à un échantillon de type II. La différence essentielle entre les deux séries de clichés est dans l'apparence du joint. Dans un cas il y a eu une évaporation préférentielle importante au voisinage du joint et celui-ci est difficile à localiser avec précision; dans l'autre cas, le passage d'un cristal à l'autre se fait sans perturbation et le joint apparaît très fin.

Ces examens confirment les résultats précédents. Il semble en effet qu'un parallèle peut être établi entre la transparence des échantillons et la structure fine des joints de grains, l'absence d'évaporation préférentielle et la difficulté à mettre les joints en évidence par dissolution. Dans le cas des cristaux opaques, on doit faire un rapprochement entre le blocage du grossissement des cristaux, la structure désordonnée des joints et leur mise en évidence facile.

En conclusion, il est possible d'améliorer la qualité des échantillons polycristallins d'halogénures alcalins en éliminant toute trace d'humidité. La perfection des joints de grains est alors comparable à celle observée dans le cas des métaux et les agrégats obtenus sont transparents.

#### *Diffusion.*

Parmi les travaux consacrés aux halogénures alcalins (<sup>8 à 17</sup>) celui de LAURENT offre l'intérêt d'avoir été effectué sur un grand nombre de composés. Ainsi, il a pu faire une étude des énergies d'activation et coefficients de diffusion dans deux séries de sels ayant un anion commun: les halogénures de potassium KF, KCl, KBr, KI et les chlorures alcalins NaCl, KCl, CsCl. L'autre aspect de son travail est la comparaison qu'il a faite entre cristaux uniques et agrégats polycristallins. Pour les ions Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> et Cs<sup>-</sup>, il a montré que le coefficient de diffusion dans un agrégat polycristallin était plus élevé que dans un cristal unique. Cet accroissement n'a pas été constaté pour les autres ions. L'ensemble de ces observations a été complété par une étude autoradiographique qui a mis en évidence une diffusion préférentielle de I<sup>-</sup> aux joints de grains.

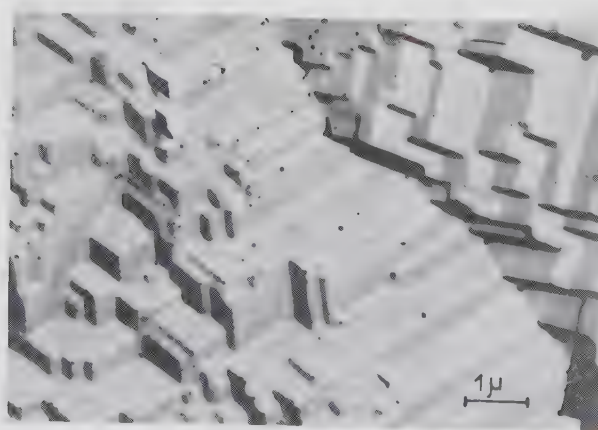
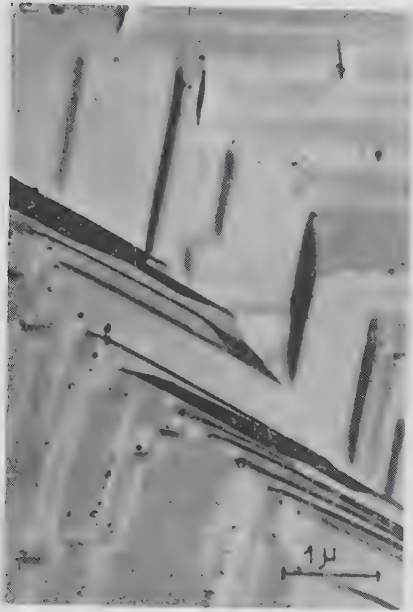


Planche I

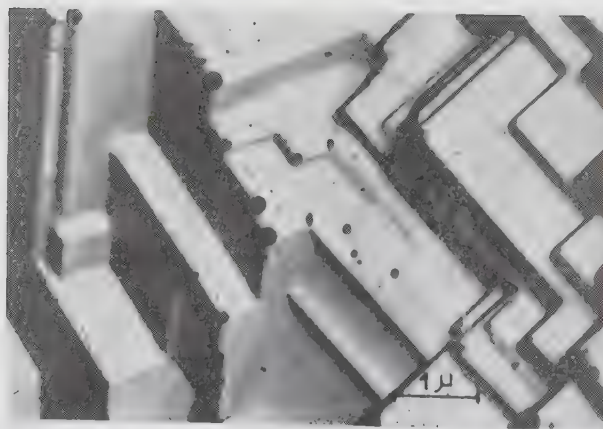
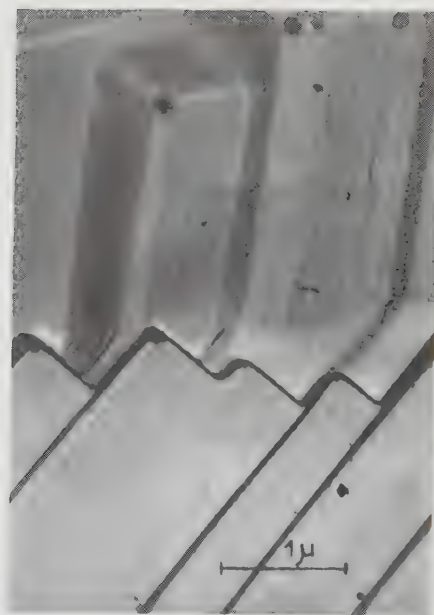
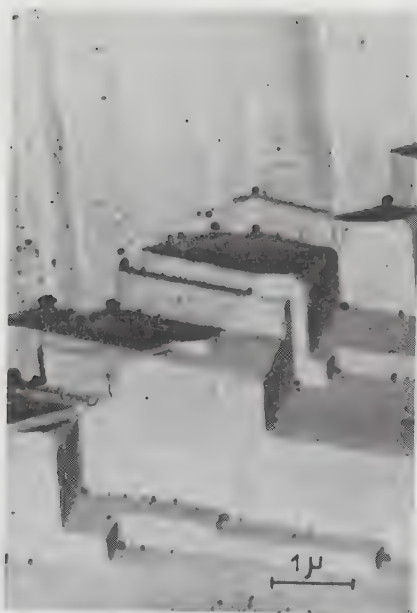


Planche II

Cette différence de comportement suivant les ions est évidemment très importante et représente un élément nouveau dans l'étude de la diffusion intergranulaire. C'est la raison pour laquelle nous avons été encouragé à poursuivre ce travail.

LAURENT a utilisé une méthode de sectionnement, les échantillons étant découpés au microtome. La pénétration des atomes radioactifs est déterminée à partir d'un mince dépôt effectué sur une des faces. Cette technique, nous l'avons vu, présente l'avantage de bien mettre en évidence la loi de diffusion en volume; par contre, elle a l'inconvénient de ne pas s'appliquer à la détermination de coefficients de diffusion inférieurs à  $10^{-12}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. Pour cette raison, les mesures sur les halogénures alcalins ne peuvent être faites qu'à des températures supérieures à 400-500 °C. Dans le cas des polycristaux, elle ne permet pas de déterminer les coefficients de diffusion intergranulaire. Elle donne seulement un coefficient apparent d'autant plus élevé que le phénomène de diffusion préférentielle aux joints de grains est plus net.

En utilisant cette méthode, nous avons fait des essais sur des agrégats polycristallins obtenus dans différentes conditions.

#### Mesure du coefficient de diffusion apparent.

#### Allure des courbes et influence du temps de diffusion.

La formule

$$A = \frac{A_0 h}{\sqrt{Dt}} \exp -y^2/4Dt$$

n'est valable que si  $h \ll \sqrt{4Dt}$ ; avec  $h$  égal à  $5\mu$  soit  $5 \cdot 10^{-4}$  cm, on doit avoir  $\sqrt{Dt} > 2,5 \cdot 10^{-4}$  cm. Afin de réaliser cette condition, les temps de diffusion choisis par LAURENT sont tels que  $\sqrt{Dt} > 10^{-3}$  cm. L'activité spécifique à la surface de l'échantillon est alors, à la fin de l'expérience, inférieure à  $0,3 A_0$ . D'autre part, dans tous les cas, les courbes relatives à la diffusion dans des échantillons polycristallins sont semblables à celles obtenues pour la diffusion dans des cristaux uniques. Ce résultat peut sembler étonnant. En effet d'après la formule précédente,  $\log A$  est une fonction linéaire de  $y^2$  dans un milieu homogène défini par un coefficient  $D$ . Dans le cas où une diffusion intergranulaire intervient, le problème se pose de savoir comment la pénétration peut être plus importante sans que l'on observe d'écart à la loi précédente. Nous avons vu que dans le cadre de la théorie de WHIPPLE, c'est-à-dire avec une concentration constante à la surface de l'échantillon, les courbes  $\log A=f(y)$  présentent une cassure d'autant plus nette que le temps de diffusion est plus court. Lorsque  $t$  augmente, on tend vers une loi de répartition identique à celle observée en

l'absence de diffusion intergranulaire; on peut ainsi calculer un coefficient de diffusion apparent plus élevé que le coefficient de diffusion en volume. On peut penser que pour les essais effectués par LAURENT, la diffusion intergranulaire n'apparaît pas sur les courbes pour la même raison: le temps de diffusion est trop long.

Nous avons confirmé cette hypothèse en faisant des expériences de plus courtes durées. Ainsi pour la diffusion de I<sup>-</sup> dans KI avec des grains de 200  $\mu$ , pour  $t = 1$  h, la courbe de diffusion présente une cassure alors que pour  $t = 100$  h, il n'y a pas de cassure et il est possible de calculer un coefficient de diffusion apparent égal à:  $7 \cdot 10^{-9}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> qui est 4 fois plus élevé que le coefficient massique. Il semble d'ailleurs que le fait d'augmenter  $t$  ne supprime pas totalement la cassure dans la courbe, mais la déplace vers les valeurs élevées de  $y$ ; elle se trouve alors dans un domaine inaccessible à l'expérience.

#### Résultats.

En utilisant les conditions définies plus haut, nous avons mesuré les coefficients apparents de I<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> dans l'iodure de potassium et le chlorure de sodium. Pour que les essais soient comparables entre eux, nous avons traité simultanément plusieurs échantillons et un cristal unique qui nous a servi de référence.

| Diffusion de I dans KI                 |  | 570 °C                             | $t = 15$ h                 |
|----------------------------------------|--|------------------------------------|----------------------------|
| $d$ mm (diamètre des grains)           |  | D cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> | Observations               |
| —                                      |  | $2,5 \cdot 10^{-10}$               | monocristal                |
| 2 à 3                                  |  | $2,4 \cdot 10^{-10}$               | transparent                |
| 0,05                                   |  | $2,7 \cdot 10^{-10}$               | transparent                |
| 0,2                                    |  | $7 \cdot 10^{-10}$                 | dopé avec Ca <sup>++</sup> |
| 0,5                                    |  | $4 \cdot 10^{-10}$                 | opaque                     |
| 0,5                                    |  | $4 \cdot 10^{-10}$                 | opaque                     |
| Diffusion de I <sup>-</sup> dans KI    |  | 430 °C                             | $t = 62$ h                 |
| $d$ mm                                 |  | D cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> | Observations               |
| —                                      |  | $0,5 \cdot 10^{-10}$               | monocristal                |
| 2. à 3                                 |  | $0,55 \cdot 10^{-10}$              | transparent                |
| 0,05                                   |  | $0,5 \cdot 10^{-10}$               | transparent                |
| 0,1                                    |  | $0,55 \cdot 10^{-10}$              | dopé avec Ca <sup>++</sup> |
| 0,2                                    |  | $1,8 \cdot 10^{-10}$               | transparent                |
| 0,5                                    |  | $0,9 \cdot 10^{-10}$               | opaque                     |
| 0,5                                    |  | $0,9 \cdot 10^{-10}$               | opaque                     |
| Diffusion de Cl <sup>-</sup> dans NaCl |  | 660 °C                             | $t = 30$ h                 |
| $d$ mm                                 |  | D cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> | Observations               |
| —                                      |  | $0,9 \cdot 10^{-10}$               | monocristal                |
| 0,5                                    |  | $0,95 \cdot 10^{-10}$              | transparent                |
| 0,08                                   |  | $1,0 \cdot 10^{-10}$               | transparent dopé           |
| 0,08                                   |  | $2,0 \cdot 10^{-10}$               | avec Ca <sup>++</sup>      |
| 0,08                                   |  | $2,0 \cdot 10^{-10}$               | opaque                     |

Nous voyons dans les tableaux précédents que les coefficients de diffusion de I<sup>-</sup> et de Cl<sup>-</sup> sont plus élevés seulement pour les échantillons opaques. Dans

notre étude sur le frittage, ces agrégats polycristallins correspondent au type I, c'est-à-dire ceux qui n'ont pas été préparés dans les conditions permettant d'éliminer les dernières traces d'humidité. Par contre, pour les échantillons transparents correspondant au type II, les coefficients sont les mêmes que pour le monocristal, quelle que soit la grosseur de grains. Nous avons constaté, à l'aide de nombreux essais, que l'accroissement du coefficient de diffusion dépend essentiellement des conditions de frittage; l'écart observé est d'autant plus faible que les échantillons sont plus transparents et qu'ils ont une densité plus proche de la densité théorique.

Pour  $K^+$  et  $Na^+$ , on retrouve pour les polycristaux, les mêmes coefficients que pour le monocristal et nous n'avons pas donné de tableau de valeurs; les écarts se situent à la limite de précision de la méthode soit 10 à 20 %, et ne sont pas significatifs.

En conclusion, l'accroissement du coefficient de diffusion de  $I^-$  et  $Cl^-$ , observé quand on passe du monocristal au polycristal, est seulement décelable pour des échantillons non transparents.

### Étude autoradiographique.

Afin de compléter les résultats précédents, nous avons repris l'étude des échantillons de type II en utilisant une méthode autoradiographique.

La sensibilité de cette technique est fonction des propriétés du radioélément utilisé. Nous avons employé le chlore 36, le potassium 42 et l'iode 131 émetteurs de  $\beta^-$  et le sodium 22 émetteur de  $\beta^+$ . Pour ce dernier, c'est le rayonnement  $\gamma$  provenant de la dématérialisation qui agit sur l'émulsion et la sensibilité de détection de ce radioélément est plus faible que pour les trois autres. Pour  $^{131}I$ ,  $^{42}K$  et  $^{22}Na$ , nous disposons d'activités spécifiques assez élevées, respectivement 10, 20 et 0,5 mc par gramme d'élément alors que pour  $^{36}Cl$ , nous avons seulement 30  $\mu c$  par gramme. D'autre part, pour le potassium 42 la période est courte (12 h) et limite la durée d'exposition; par contre, le chlore 36 et le sodium 22 ont de très grandes périodes et il est possible de faire des poses de longues durées.

Nous avons utilisé deux émulsions: le film « Lumi-lith » à grand contraste et grains fins, et le film « Kodirex » pour rayons X plus rapide mais à grains plus gros.

En tenant compte de tous les facteurs que nous avons énumérés, par un calcul analogue à celui que nous avons fait précédemment, on peut évaluer la plus petite valeur  $D'/D$  décelable par autoradiographie:

$$\begin{aligned}(D'/D)_I &\simeq 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \\ (D'/D)_{K^+} &\simeq 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \\ (D'/D)_{Na^+} &\simeq 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \\ (D'/D)_{Cl^-} &\simeq 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}\end{aligned}$$

Ces calculs ont été faits avec  $\varepsilon$  épaisseur apparente du joint égale à 15  $\mu$  pour  $I^-$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$ , 30  $\mu$  pour  $Na^+$  et  $A/A_0$  de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-5}$  pour  $I^-$  et  $K^+$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$  pour  $Na^+$  et  $10^{-3}$  pour  $Cl^-$ . Nous avons admis qu'un rapport  $N_j/N_v' = 1,25$  est suffisant pour permettre aux joints d'apparaître nettement sur l'autoradiographie; dans tous les cas  $\sqrt{Dt} = 3 \cdot 10^{-4}$  cm et ce rapport est atteint pour  $y = 15 \mu$ .

Nous avons fait des essais à différentes températures: de 250 à 550 °C pour KI, de 300 à 650 °C pour NaCl et KCl. Le temps de diffusion a été choisi pour que  $\sqrt{Dt}$  soit de l'ordre de 2 à  $3 \cdot 10^{-4}$  cm.

L'échantillon est mis en contact avec un monocristal de même nature, recouvert du dépôt radioactif. Ce dernier est réalisé à partir d'une solution alcoolique contenant le sel radioactif; plusieurs gouttes sont évaporées successivement, chaque évaporation étant suivie d'une légère abrasion qui permet d'obtenir un dépôt régulier de quelques dixièmes de millimètres. Après le recuit de diffusion, des couches minces sont enlevées par abrasion sur du papier très fin, l'épaisseur des tranches étant contrôlée par pesées successives de l'échantillon. Il est possible de réaliser une coupe dont la profondeur est connue à 1 ou 2 microns près. Le temps de pose est approximativement déterminé par les expériences antérieures et précisé à l'aide d'essais menés parallèlement. Ceci est surtout important pour un radioélément de vie courte comme le potassium 42 qui doit être utilisé rapidement. Le contact entre le film et l'échantillon ainsi découpé est assuré par une pression de l'ordre de 200 g/cm<sup>2</sup>. L'exposition s'effectue dans un dessiccateur afin d'éviter les interactions entre l'émulsion et le sel alcalin.

Nous avons observé une diffusion intergranulaire préférentielle uniquement pour  $I^-$  et  $Cl^-$ .

La figure 8 représente une image autoradiographique obtenue après une coupe effectuée à 40  $\mu$

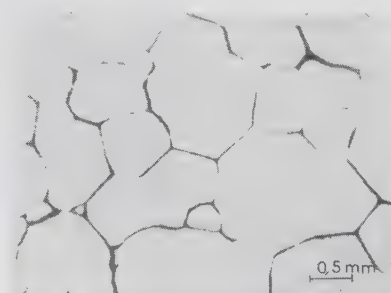


Fig. 8. — I-dans KI

sur un échantillon de type II d'iodure de potassium qui a été chauffé à 360 °C pendant 20 h; les grains sont de l'ordre de 1 à 2 mm. Nous voyons que certains joints sont à peine visibles; on retrouve le

phénomène connu dans les métaux où la mobilité des atomes dans un joint varie avec l'orientation relative des deux cristaux contigus. Pour  $I^-$ , nous avons toujours observé cette diffusion préférentielle quelque soit la taille des grains. Ainsi la figure 9 est un cliché obtenu à une profondeur de  $20\ \mu$  pour un échantillon de KI à grains fins. De plus, la température de  $550\ ^\circ\text{C}$  est l'extrême limite au-dessus de laquelle il n'est plus possible de voir une diffusion intergranulaire.

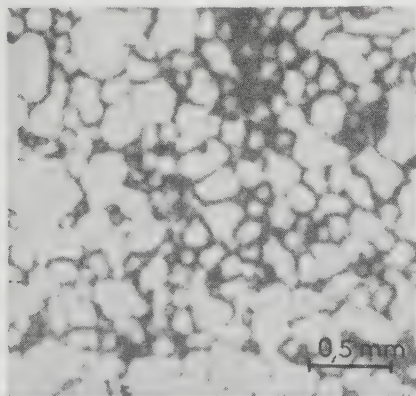


Fig. 9. —  $I^-$  dans KI

La figure 10 représente un autre cliché obtenu cette fois avec une coupe effectuée à  $30\ \mu$  sur un échantillon de KCl qui a été chauffé pendant 9 h à  $550\ ^\circ\text{C}$ . Le

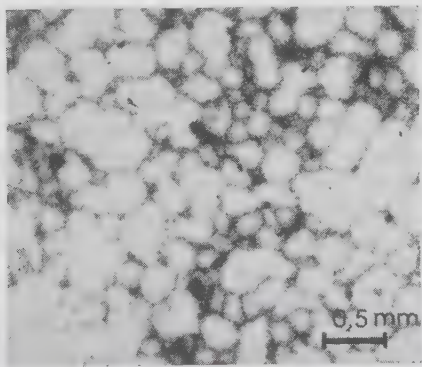


Fig. 10. —  $Cl^-$  dans KCl

temps de pose a été de 600 h. Les joints apparaissent nettement et les quelques essais que nous avons faits sur NaCl et KCl nous permettent d'affirmer que les ions chlorures aussi bien que les ions iodures ont leur diffusion accrue au voisinage des joints de grains.

Par contre, pour la diffusion de  $K^+$  dans KI et KCl, et celle de  $Na^+$  dans NaCl, les expériences que nous avons faites, ne nous ont pas permis de voir des joints de grains sur les autoradiographies. Il n'est pas possible d'affirmer que pour ces deux ions il n'existe pas de diffusion préférentielle; cependant nous pouvons dire que  $D'/D$  est inférieur à  $0,5 \cdot 10^{-4}$  pour  $K^+$  et inférieur à  $5 \cdot 10^{-4}$  pour  $Na^+$ .

Cette étude autoradiographique nous a donc montré qu'il existait aussi avec les échantillons de type II une diffusion intergranulaire préférentielle pour les ions  $I^-$  et  $Cl^-$ . Mais, par rapport aux échantillons de type I, un fait nouveau apparaît : l'importance de ce phénomène diminue quand la température s'élève et pour  $I^-$  par exemple, il n'est plus visible au-delà de  $550\ ^\circ\text{C}$ ; ce qui explique pourquoi les mesures des coefficients de diffusion apparents n'ont pas permis de le mettre en évidence.

#### *Mesure du coefficient de diffusion intergranulaire de $I^-$ dans KI.*

Nous avons mesuré le coefficient de diffusion intergranulaire ou plus exactement le produit  $D'\delta$  dans deux séries d'échantillons :

- 1° Des bicristaux.
- 2° Des polycristaux à gros grains de type II.

#### *Bicristaux.*

Ces bicristaux sont préparés de la manière suivante : un cristal unique de KI se présentant sous la forme d'un prisme de  $1\ \text{cm}^2$  de section et de  $0,5\ \text{cm}$  de hauteur est clivé parallèlement à son plan de base; les deux parties sont rapprochées de façon à reconstituer le prisme initial. Un chauffage à  $560\ ^\circ\text{C}$  pendant 12 h sous une légère pression permet d'obtenir un bicristal, les cristaux contigus ayant pratiquement la même orientation.

Le bicristal est mis en contact avec un cristal unique recouvert d'un dépôt radioactif de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur; la durée du recuit est choisie pour que  $\sqrt{Dt}$  soit égal à  $6 \cdot 10^{-4}\ \text{cm}$ . Dans ces conditions, la théorie de WHIPPLE est applicable.

Nous avons fait ensuite des découpages perpendiculairement au plan du joint, déterminé par comptage l'activité de chaque tranche et tracé les courbes  $A = f(y)$ . Pour chaque essai, nous avons calculé le rapport entre les activités correspondant à  $\eta_1 = 6$  et à  $\eta_2 = 10$  soit  $y_1 = 36\ \mu$  et  $y_2 = 60\ \mu$ ;  $\beta$  est ensuite évalué à partir de la courbe théorique qui donne ses variations en fonction de  $A_6/A_{10}$  (fig. 4);  $D'\delta$  est

alors déduit de  $\beta$ . Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau suivant :

| $\theta$ °C | $D$ cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> | $t$       | $\Lambda_6/\Lambda_{10}$ | $\beta$ | $D'\%$ cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> |
|-------------|--------------------------------------|-----------|--------------------------|---------|-----------------------------------------|
| 561         | $1,7 \cdot 10^{-10}$                 | 40 mn     | 3,8                      | 12,5    | $3 \cdot 10^{-12}$                      |
| 520         | $0,9 \cdot 10^{-10}$                 | 1 h 10 mn | 3,7                      | 12      | $1,3 \cdot 10^{-12}$                    |
| 485         | $4 \cdot 10^{-11}$                   | 2 h 30 mn | 3,45                     | 14      | $6,8 \cdot 10^{-10}$                    |
| 432         | $1,2 \cdot 10^{-11}$                 | 8 h       | 3,6                      | 13      | $1,9 \cdot 10^{-10}$                    |
| 352         | $1,25 \cdot 10^{-12}$                | 80 h      | 3,45                     | 14      | $2,1 \cdot 10^{-10}$                    |

Si l'on veut déterminer  $D'\%$  avec une sensibilité constante quelque soit  $D$ , il faut, comme nous l'avons vu que  $Dt$  ne varie pas. Les coefficients de diffusion augmentant avec la température, cela implique des temps de plus en plus courts évalués avec de plus en plus de difficultés. En effet, les phénomènes de diffusion qui se produisent pendant la période de mise en température ne sont pas négligeables lorsque la durée de l'expérience est courte et la correction que l'on doit faire pour en tenir compte ne peut pas être calculée avec exactitude. Pour cette raison, nous n'avons pas fait d'essais au-dessus de 560 °C.

#### Echantillons polycristallins.

Ces mesures ont été faites sur des polycristaux d'iodure de potassium transparents. La taille des grains était environ 0,5 mm. Nous avons vu que sur de tels échantillons, la diffusion intergranulaire peut être mise en évidence depuis 250 °C jusqu'à 550 °C environ. La mesure de  $D'\%$  est très délicate à cause des faibles valeurs de  $D'\%/D$ . Pour les températures inférieures à 400 °C nous avons utilisé la même méthode que pour les bicristaux : découpage après diffusion, tracé des courbes  $A = f(y)$  et comparaison avec les courbes théoriques. Pour les températures supérieures à 400 °C nous avons déterminé la profondeur de pénétration correspondant à une activité donnée par abrasions successives et autoradiographies suivant la méthode déjà décrite.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau suivant :

| $\theta$ °C | $D$ cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> | $t$    | $\Lambda_{\eta_1}/\Lambda_{\eta_2}$ | ou $y$ (microns) | $\beta$ | $D'\%$ cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> |
|-------------|--------------------------------------|--------|-------------------------------------|------------------|---------|-----------------------------------------|
| 280         | $10^{-13}$                           | 300 h  | $\Lambda_6/\Lambda_{10} = 3,8$      |                  | 12      | $0,8 \cdot 10^{-15}$                    |
| 315         | $3,5 \cdot 10^{-13}$                 | 200 h  | $\Lambda_6/\Lambda_8 = 4,1$         |                  | 3,1     | $1,1 \cdot 10^{-15}$                    |
| 327         | $5 \cdot 10^{-13}$                   | 140 h  | $\Lambda_6/\Lambda_8 = 4,15$        |                  | 3       | $1,5 \cdot 10^{-15}$                    |
| 352         | $1,25 \cdot 10^{-12}$                | 55 h   | $\Lambda_6/\Lambda_8 = 4,7$         |                  | 1,75    | $2,2 \cdot 10^{-15}$                    |
| 392         | $3,2 \cdot 10^{-12}$                 | 22 h   | $\Lambda_6/\Lambda_8 = 5$           |                  | 1,25    | $4 \cdot 10^{-15}$                      |
| 415         | $7,4 \cdot 10^{-12}$                 | 9 h 30 |                                     |                  | 0,7     | $5,6 \cdot 10^{-15}$                    |
| 505         | $7 \cdot 10^{-11}$                   | 1 h    |                                     | 33               | 0,2     | $1,4 \cdot 10^{-14}$                    |
| 525         | $10^{-10}$                           | 40 mn  |                                     | 27               | 0,2     | $2 \cdot 10^{-14}$                      |
|             |                                      |        |                                     | 27               |         |                                         |

Pour les trois derniers essais,  $D'\%$  a été évalué par autoradiographie et nous devons ajouter que les valeurs trouvées sont approximatives : ainsi pour 505 et 525 °C,  $D'\%$  est calculé à 100 % près. La méthode autoradiographique est très sensible pour mettre en évidence la diffusion intergranulaire mais

elle ne permet pas une détermination précise du coefficient de diffusion.

#### Discussion des résultats.

Il faut remarquer que les bicristaux ont été préparés sans prendre toutes les précautions pour éliminer l'humidité; ils s'apparentent donc aux échantillons de type I.

La figure 11 représente les variations de  $D'\%$  en fonction de l'inverse de la température absolue.

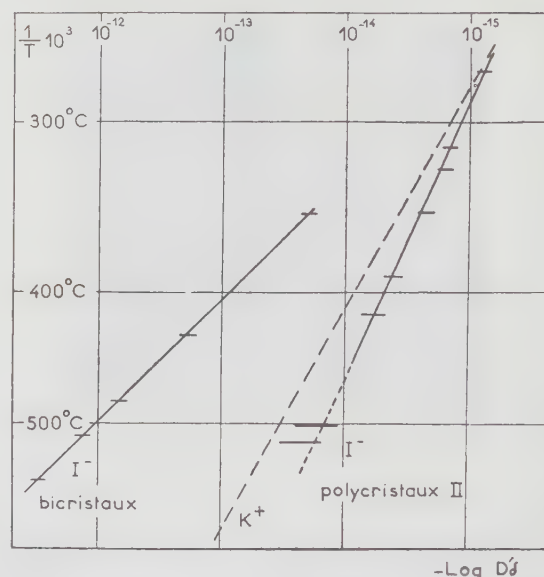


Fig. 11. — Variations de  $D'\%$  en fonction de la température pour  $I^-$  dans KI; en pointillés, limite supérieure pour  $K^+$ .

Dans le cas des bicristaux nous voyons que la diffusion intergranulaire est très importante même à haute température; l'énergie d'activation est égale à  $25 \pm 3$  kcal par mole.

Dans le cas des échantillons de type II, la diffusion intergranulaire est surtout visible à basse tempé-

ture et l'énergie d'activation est égale à  $12 \pm 2$  kcal par mole.

Ces résultats nous permettent de penser que nous nous trouvons en présence de deux sortes de diffusion intergranulaire : la première étant caractérisée par une énergie d'activation du même ordre de grandeur

que l'énergie d'activation en volume (25,7 kcal par mole), la seconde par une énergie d'activation beaucoup plus faible.

### Interprétation et conclusions sur la structure des joints de grains dans les halogénures alcalins.

Nous allons voir comment les résultats obtenus peuvent s'interpréter et quelles hypothèses ils permettent de formuler sur la structure des joints de grains dans les halogénures alcalins.

Nous envisagerons ce problème suivant deux aspects: d'une part l'influence des conditions de préparation sur les propriétés des joints de grains et d'autre part le comportement des différents ions suivant leur nature.

#### *Influence des conditions de préparation.*

Nous avons vu que l'élimination des dernières traces d'humidité permet d'obtenir des agrégats polycristallins transparents, l'écart entre la densité mesurée et la densité maximum théorique devenant inférieure à 1 ‰. De plus l'examen en microscopie électronique montre que la structure du joint de grains devient parfaite à l'échelle de nos observations; le joint d'un échantillon opaque, sujet à une évaporation préférentielle très importante fait place à un joint sans épaisseur apparente, le passage d'un cristal à l'autre se faisant sans perturbations.

Il faut s'attendre à ce que la mobilité des ions soit grandement influencée par ce changement de structure. En réalité nous retrouvons pour les mêmes ions, une diffusion accrue au voisinage du joint de grains et la distinction est surtout très nette sur l'importance des phénomènes observés. Ainsi dans le cas des échantillons opaques, cette diffusion préférentielle est si élevée qu'il est possible de l'observer en utilisant une méthode peu sensible comme la mesure du coefficient de diffusion apparent. Ces résultats ont été confirmés dans notre étude sur des bicristaux de KI; l'énergie d'activation de diffusion intergranulaire de  $I^-$  est égale à l'énergie d'activation de diffusion en volume; ce qui explique pourquoi ce phénomène est visible à haute température, le rapport  $D'/D$  restant pratiquement constant. Dans le cas d'échantillons transparents, il existe également une diffusion accrue au voisinage des joints pour certains ions comme  $Cl^-$  et  $I^-$ , mais  $D'/D$  est nettement plus faible et diminue quand la température augmente et pour cette raison, ce phénomène n'est plus observable à haute température; l'énergie d'activation est plus faible que l'énergie d'activation en volume.

Il existe donc un rapport étroit entre l'apparence

du joint et la diffusion intergranulaire que nous pouvons expliquer à l'aide des hypothèses suivantes: dans les échantillons opaques, les joints de grains sont perturbés par des impuretés ou des gaz adsorbés dont la fixation dépend essentiellement des circonstances de frittage; l'incohérence de ces joints est confirmée par le fait qu'un recuit prolongé n'entraîne ni restauration ni grossissement des grains. La diffusion intergranulaire se trouve alors anormalement accrue. Il est cependant difficile d'expliquer pourquoi l'énergie d'activation est aussi élevée; on peut seulement en déduire que la migration des ions se fait suivant des mécanismes inhabituels.

Dans les échantillons transparents la perfection des joints et les résultats obtenus en diffusion rappellent en tous points les propriétés des métaux. Nous pouvons donc considérer que pour les halogénures alcalins, le modèle du joint de grains constitué par une zone de transition d'une largeur ne dépassant pas quelques rangées atomiques, est également valable.

Il faut cependant remarquer que la comparaison entre la structure des joints de grains dans les métaux et dans les cristaux ioniques est limitée par la présence pour ces derniers de deux types d'ions, qui rend le problème plus complexe.

#### *Comportement des différents ions.*

BÉNARD et LAURENT ont montré que la diffusion se trouve accrue en présence de joints pour certains ions seulement  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  et  $Cs^+$ . Ces observations ont été faites en mesurant le coefficient de diffusion apparent sur des échantillons opaques. Par une étude autoradiographique sur des échantillons transparents, nous avons mis en évidence une diffusion intergranulaire pour les ions  $I^-$  et  $Cl^-$  alors que pour  $K^+$  et  $Na^+$  cette diffusion n'apparaît pas. Bien que différents par leur importance, les phénomènes observés dans les deux types d'échantillons ont un point commun: la diffusion intergranulaire n'est visible que pour certains ions.

Afin de préciser cette différence de comportement suivant les ions, nous allons considérer le cas de l'iode et du chlorure de potassium.

Il n'est pas possible d'affirmer qu'il n'existe pas de diffusion préférentielle au voisinage des joints de grains pour l'ion potassium; nous pouvons dire seulement que  $D'/D$  est inférieur à  $0,5 \cdot 10^{-4} D$ . Sur la figure 11 nous avons représenté en pointillés les variations de cette limite supérieure avec la température.  $(D'/D)_K^+$  se trouve situé par conséquent à droite de cette courbe; nous voyons qu'il est difficile de conclure que  $D'_{I^-}$  est supérieur à  $D'_{K^+}$  et nous dirons que  $D'_{I^-}$  est au moins du même ordre de grandeur que  $D'_{K^+}$ .

Pour KCl, nous n'avons pas fait de mesures systématiques de  $(D'\delta)_{\text{Cl}^-}$ ; cependant, à 500 °C nous avons trouvé  $(D'\delta)_{\text{Cl}^-} = 1,5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  alors que la limite supérieure pour  $\text{K}^+$  est  $0,5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  par suite  $D'_{\text{Cl}} > D'_{\text{K}}$ .

Ces deux exemples nous conduisent à la remarque suivante : à l'intérieur du réseau cristallin, la diffusion est d'autant plus facile que les ions sont plus petits et en général les cations seront les plus mobiles; les ions les plus volumineux voient leur mobilité accrue au voisinage des joints de grains et ce sont alors les anions qui se déplacent le plus vite. Autrement dit *la diffusion en volume est surtout importante pour les cations alors que la diffusion intergranulaire intéresse essentiellement les anions.*

Tout ce qui précède concerne l'autodiffusion et avant de discuter les interprétations possibles nous allons rappeler les résultats obtenus en hétérodiffusion.

Nous avons montré avec BEAUMONT <sup>(18)</sup> que la diffusion en volume dans KCl ou NaCl est plus aisée pour  $\text{I}^-$  que pour  $\text{Cl}^-$ ; d'autre part la diffusion intergranulaire <sup>(19)</sup> de  $\text{I}^-$  dans ces mêmes sels est très importante alors que pour  $\text{Na}^+$  dans KCl ou  $\text{K}^+$  dans NaCl elle n'est pas visible. Il apparaît donc qu'indépendamment du type de diffusion les ions les plus volumineux peuvent se distinguer par une mobilité anormalement élevée.

Pour la diffusion intergranulaire, cette anomalie peut s'expliquer en imaginant des mécanismes particuliers étroitement liés aux propriétés de l'ion considéré. Nous pouvons ainsi reprendre le rapprochement fait par BÉNARD et LAURENT <sup>(13)</sup> entre la polarisabilité des ions et leur diffusion aux joints des grains : plus un ion est polarisable, plus sa mobilité au voisinage des surfaces intercrystallines est grande. Cela suppose que les mécanismes de migration envisagés sont d'autant plus probables que l'ion se déforme plus facilement.

Nous pouvons également faire appel à l'hypothèse de JOHNSON <sup>(20)</sup> selon laquelle les ions étrangers sont associés aux imperfections; ce qui a pour effet d'accroître leur possibilité de déplacement. Cette hypothèse, valable dans le cas de l'hétérodiffusion peut être transposée pour la diffusion intergranulaire et l'on serait conduit à admettre que, dans une région riche en défauts, l'association avec les imperfections est surtout importante pour les gros ions.

Pour notre part, il nous semble difficile de donner une interprétation plus précise des phénomènes observés.

En conclusion, nous dirons simplement qu'un modèle de représentation du joint de grains dans un halogénure alcalin doit faire apparaître des imperfections où l'ion le plus volumineux se trouve dans une position privilégiée qui favorise sa migration.

## CHAPITRE III

### PERCHLORATES ALCALINS

#### Introduction.

Nous avons choisi les perchlorates alcalins pour plusieurs raisons. Malgré leur nature complexe, ils ont une très grande stabilité. Dans le domaine étendu où ils présentent la structure type NaCl, ils se prêtent bien à des mesures de diffusion. Il était assez tentant de faire des comparaisons entre ces sels à anion polyatomique et des halogénures alcalins de même structure pour lesquels de nombreuses mesures ont été déjà faites. Un autre intérêt des perchlorates alcalins est de permettre l'étude d'une réaction relativement simple : la réaction de décomposition de l'ion  $\text{ClO}_4^-$ .

Notre travail expérimental comprend deux parties :

1° l'autodiffusion des ions perchlorates et alcalins;

2° la décomposition thermique de l'ion perchlorate.

Nous avons étudié les perchlorates de sodium, de potassium et de césium. Les essais ont été effectués sur des agrégats polycristallins. L'existence d'un point de transformation allotropique avec une variation de volume, nous a amené à faire une étude préalable. Son but était de voir dans quelles conditions il était possible d'obtenir des échantillons polycristallins de bonne qualité.

#### Étude sur le frittage.

Entre 200 et 300 °C les perchlorates alcalins passent de la structure orthorhombique à la structure cubique face centrée. Pour le perchlorate de sodium cette transformation s'effectue réversiblement à 307 °C avec une faible variation de volume et l'obtention d'échantillons compacts ne pose pas de problèmes. Pour les perchlorates de potassium et césium, la variation de volume est très importante et la formation de fissures semblait inévitable. Nous avons suivi la transformation de ces deux composés par analyse thermodifférentielle et par dilatométrie.

Dans une première série d'essais, nous avons observé que la température de transformation dépendait essentiellement du sens suivant lequel elle

s'opérait avec des écarts importants : 220-195 °C pour le sel de césium, 299-294 °C pour le sel de potassium, la température la plus élevée correspondant à la transformation suivant les températures croissantes. Ce phénomène a déjà été signalé par CONNELL et GAMMEL<sup>(21)</sup>.

Une étude plus précise avec le dilatomètre de CHEVENARD nous a montré qu'il ne s'agissait pas d'une hystérésis véritable. Ainsi dans le cas du perchlorate de césium, le point de transformation réversible peut se situer à 216-217 °C; 220 et 195 °C sont les températures pour lesquelles la transformation se fait rapidement. Des isothermes effectuées entre ces deux limites nous ont permis de voir qu'il était possible d'observer la transformation avec des vitesses d'autant plus lentes que l'on se rapproche de 216-217 °C température à laquelle les deux phases sont en équilibre et où les vitesses de transformation sont nulles.

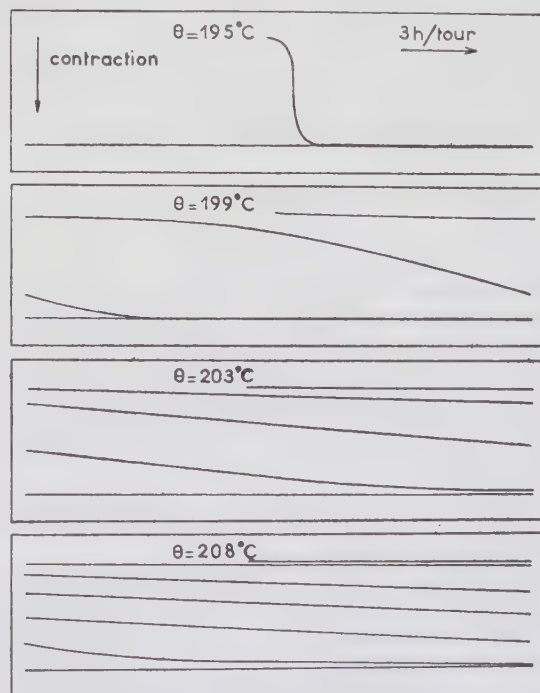


Fig. 12. — Isothermes de dilatométrie représentant la transformation cubique → orthorhombique du perchlorate de césium.

Sur la figure 12 sont représentées les isothermes pour la transformation cubique  $\rightarrow$  orthorhombique. Ce sont les courbes enregistrées avec un dilatomètre différentiel. La substance étalon est un monocristal de chlorure de sodium et la substance étudiée un échantillon polycristallin de perchlorate de césium. On voit que la transformation se fait en 5 mn à 195 °C, en 5 h 30 à 199 °C, en 11 h à 203 °C et en 20 h à 208 °C. Il faut noter que ces courbes ont été obtenues avec le même échantillon qui peut subir plusieurs cycles de transformation et donner des résultats bien reproductibles. Un recuit à haute température n'a pas d'influence sur la vitesse de transformation.

Nous avons observé un phénomène du même genre pour le perchlorate de potassium. Ces résultats montrent qu'il doit être possible d'obtenir des polycristaux compacts en prenant la précaution d'effectuer lentement le passage du point de transformation. C'est ce que nous avons observé en utilisant des vitesses de refroidissement ou de chauffage de l'ordre de 1 à 2° par heure au voisinage de la transformation.

## Autodiffusion des ions.

### *Méthode expérimentale.*

Pour cette étude nous avons utilisé des isotopes radioactifs, la concentration en ions radioactifs étant déterminée par la méthode de découpage des échantillons au microtome. Nous donnerons le principe des techniques expérimentales et nous précisons les conditions particulières d'utilisation.

### *Préparation des échantillons.*

Les perchlorates étant préparés à partir de chlorures avec formation intermédiaire de chlorates, nous nous sommes attachés à évaluer la concentration en ions chlorures et en ions chlorates. Le dosage de ces ions a été effectué par potentiométrie au nitrate d'argent (pour les ions chlorates après réduction par le sulfate ferreux). Tous les sels utilisés après 4 ou 5 recrystallisations successives dans l'eau distillée ou des mélanges d'eau et d'alcool pour le sel de sodium, présentaient une concentration en ions chlorures ou chlorates inférieurs à  $5 \cdot 10^{-5}$ , limite de sensibilité de la méthode de dosage.

Les produits séchés, broyés au mortier ont été comprimés à des pressions de l'ordre de 4 à 5 tonnes par  $\text{cm}^2$  et les comprimés obtenus recuits à 350 °C pendant 48 h pour le sel de sodium et pendant 200 h pour les sels de potassium et de césium. La compacité des échantillons a été contrôlée par des mesures de densités et des examens microscopiques.

### *Préparation des dépôts radioactifs.*

Nous avons utilisé les isotopes  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{42}\text{K}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  sous forme de perchlorates préparés par attaque des carbonates par l'acide perchlorique.

L'ion perchlorate a été marqué avec  $^{36}\text{Cl}$ . Pour cela nous avons électrolysé du  $\text{Na}^{36}\text{Cl}$  dans une cellule à faible capacité avec électrodes en platine. L'oxydation anodique s'effectue en deux stades :

1° formation de chlorate avec une densité de courant de 0,1 ampère/ $\text{cm}^2$ .

2° formation de perchlorate avec une densité de courant de 0,4 ampère/ $\text{cm}^2$ .

En poursuivant l'électrolyse suffisamment longtemps la réaction est complète et les tests analytiques sont négatifs pour les ions chlorures et chlorates.

Concurremment à la méthode de dépôt par évaporation rapide, nous avons utilisé celle qui consiste à faire le dépôt sur la feuille de platine qui sera en contact avec l'échantillon pendant son traitement de diffusion.

### *Traitement de diffusion.*

L'échantillon enfermé dans une capsule en platine est placé dans un bloc en acier inoxydable qui sert de volant thermique. Ce bloc peut être introduit directement dans le four à la température de diffusion; dans le cas du perchlorate de sodium la montée en température est suffisamment lente pour ne pas perturber les mesures. Il n'en n'est pas de même pour les autres perchlorates pour les raisons déjà expliquées plus haut et pour lesquels un passage très lent du point de transformation est nécessaire. De plus, les échantillons sont recuits à 310 °C pendant 48 h avant d'être amenés à la température de diffusion. Les temps de diffusion ont tous été calculés pour avoir des activités mesurables jusqu'à des profondeurs de pénétration de l'ordre de 2/10 de mm à 5/10 de mm.

### *Résultats et interprétation.*

Les mesures ont été limitées à l'étude de la diffusion dans la phase de haute température cubique face centrée. Les coefficients de diffusion sont trop faibles au-dessous du point de transformation pour être déterminés par cette méthode.

Les résultats sont rassemblés dans la figure 13 où nous avons porté en abscisse le logarithme népérien du coefficient de diffusion et en ordonnée l'inverse de la température absolue.

Les courbes sont linéaires dans un large domaine de température et les pentes des droites ainsi obtenues

permettent de calculer les énergies d'activation d'autodiffusion. Les résultats numériques sont réunis

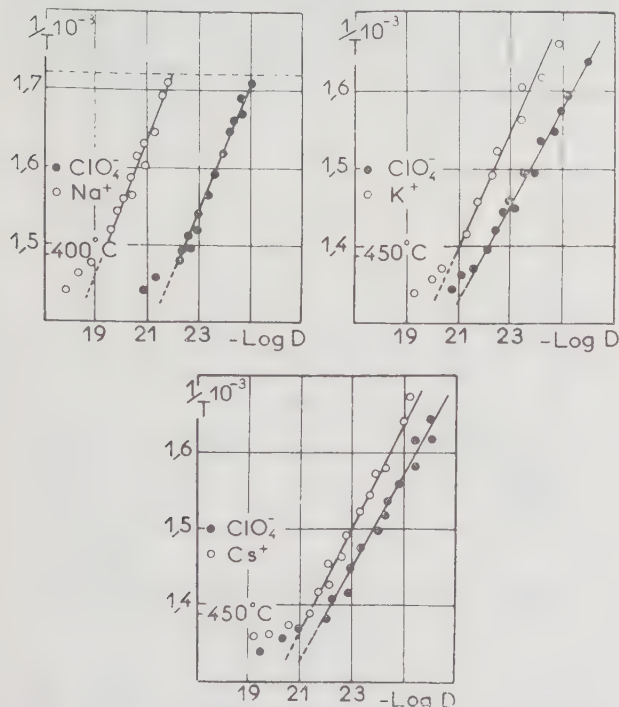


Fig. 13. — Autodiffusion des ions dans les perchlorates de sodium, de potassium et de césium.

dans le tableau ci-dessous où figurent également pour comparaison ceux obtenus par LAURENT et BÉNARD avec les chlorures alcalins ainsi que les points de fusion des sels correspondants. Les énergies sont exprimées en kilocalories par mole.

|           | Chlorures |          |          |
|-----------|-----------|----------|----------|
|           | Q anion   | Q cation | θ fusion |
| Sodium... | 51,4      | 37       | 803 °C   |
| Potassium | 46        | 34       | 768 °C   |
| Césium    | 36        | 32       | 638 °C   |

L'examen de ces nombres montre que, dans le cas des chlorures alcalins, les énergies d'activation d'autodiffusion diminuent quand on passe du sel de sodium au sel de césium. Ce fait peut être attribué à une diminution des forces de liaison quand le rayon du cation augmente, diminution qui se traduit également par un abaissement du point de fusion.

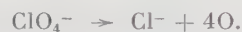
Dans le cas des perchlorates au contraire, les énergies d'activation d'autodiffusion des deux ions augmentent quand on passe du sel de sodium au sel de césium. Il en est de même des points de fusion qui s'élèvent quand le rayon du cation augmente. Cette comparaison des énergies d'activation d'autodiffusion et des températures de fusion dans les deux

séries de composés conduit à admettre que les forces de liaison échangées entre cations et anions sont plus élevées dans le perchlorate de césium que dans le perchlorate de sodium. Il y a lieu de penser qu'il en est de même pour les autres séries de sels alcalins possédant un anion polyatomique commun, dans lesquelles la température du fusion s'élève avec le volume de l'ion positif.

La figure 13 montre enfin que les coefficients de diffusion des deux ions deviennent anormalement élevés à des températures voisines de 400 °C pour le perchlorate de sodium et de 450 °C pour les perchlorates de potassium et de césium. Cette anomalie est due comme nous allons le voir à la décomposition de l'ion perchlorate.

### Décomposition thermique.

Les nombreux auteurs (<sup>22 à 28</sup>) qui ont étudié les perchlorates alcalins ont montré que la décomposition de l'ion  $\text{ClO}_4^-$  intervient un peu avant la fusion suivant la réaction globale :



CRESPI et CAAMANO (<sup>23</sup>) ont signalé que l'addition de chlorure accroît la vitesse de décomposition; ce qui explique que celle-ci s'élève rapidement au voisinage de la température de fusion sous l'action des chlorures formés dans la réaction. Afin d'observer le début de la réaction en phase solide, nous nous sommes placés à des températures assez éloignées des températures de fusion pour que la vitesse de décomposition soit suffisamment lente. Ces conditions ont été réalisées pour le perchlorate de sodium entre

| Perchlorates |          |          |
|--------------|----------|----------|
| Q anion      | Q cation | θ fusion |
| 27           | 25       | ≈ 480 °C |
| 32           | 26       | ≈ 580 °C |
| 33           | 29       | ≈ 580 °C |

330 et 420 °C, pour le perchlorate de potassium, entre 375 et 480 °C, et pour le perchlorate de césium entre 385 et 470 °C.

### Méthode expérimentale.

Les essais ont été effectués sur des agrégats polycristallins identiques à ceux qui nous ont permis de déterminer les coefficients d'autodiffusion des ions dans ces sels. La concentration en ion  $\text{Cl}^-$  a été mesurée par dosage potentiométrique. Il nous a été ainsi possible de suivre la décomposition en fonction du temps à différentes températures.

## Résultats.

### Allure des isothermes.

Nous avons tracé les isothermes qui donnent les variations du rapport ionique  $\text{Cl}^-/\text{ClO}_4^-$  en fonction du temps.

La figure 14 représente l'allure des isothermes pour le perchlorate de sodium sur lesquels nous avons effectué nos premiers essais <sup>(29)</sup>. La décomposition peut être observée même à des températures très inférieures à la température de fusion. On voit

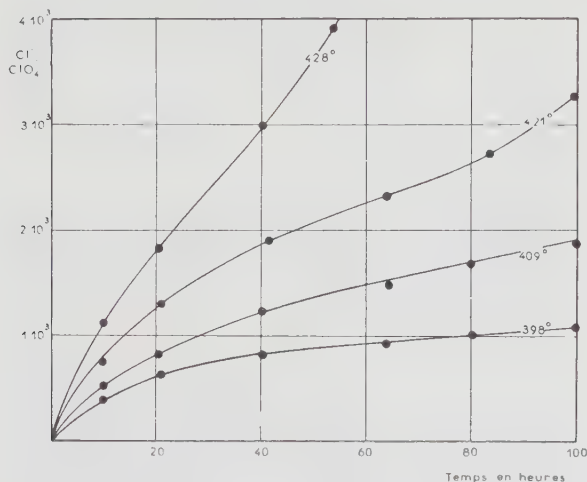


Fig. 14. — Allure des isothermes de décomposition (perchlorate de sodium).

que la vitesse de décomposition peut être très lente et pour des concentrations en ion  $\text{Cl}^-$  de l'ordre de  $2$  à  $3 \cdot 10^{-3}$  elle s'accroît rapidement, ce qui se traduit sur les isothermes par un point d'inflexion. Pour les trois composés nous avons observé le même phéno-

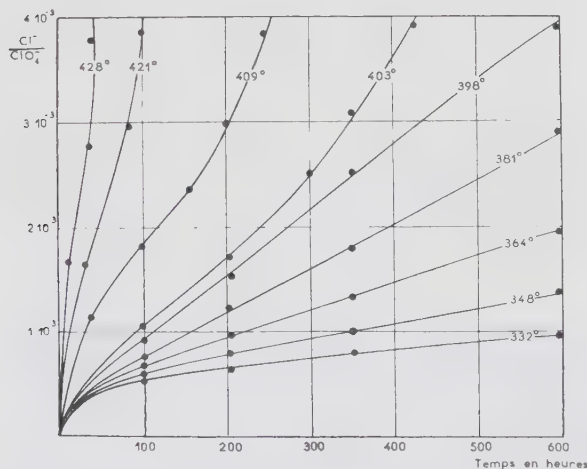


Fig. 15. — Isothermes de décomposition du perchlorate de sodium.

mène. Les figures 15, 16 et 17 représentent les isothermes correspondant au perchlorate de sodium, de potassium et de césium. Ainsi pour ce dernier sel à  $416^\circ\text{C}$  il faut chauffer pendant 200 h pour avoir une concentration en ion chlorure égale à  $1 \cdot 10^{-3}$ .

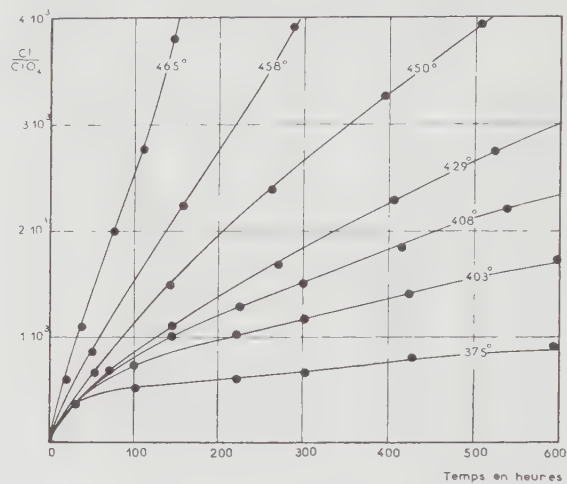


Fig. 16. — Isothermes de décomposition du perchlorate de potassium.

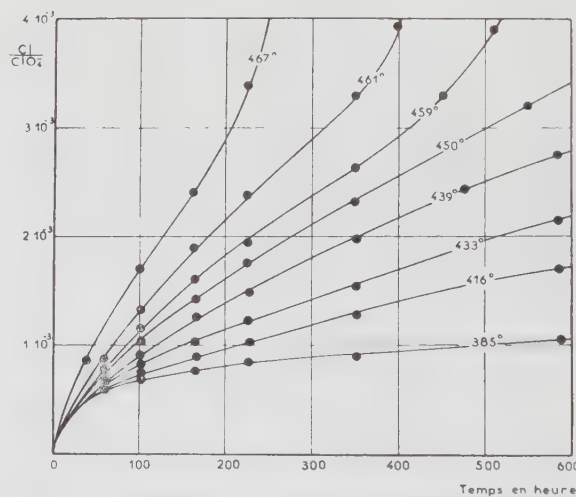


Fig. 17. — Isothermes de décomposition du perchlorate de césium.

Aux températures supérieures à  $450^\circ\text{C}$  la vitesse de décomposition s'accroît brusquement lorsque la concentration dépasse  $3 \cdot 10^{-3}$ . Cet accroissement correspond à l'anomalie observée pour les coefficients d'autodiffusion dont les valeurs sont, comme nous l'avons établi, anormalement élevées au-dessus de  $450^\circ\text{C}$ .

### Influence de la température.

Dans le but d'étudier l'influence de la température, d'après ces isothermes, nous avons comparé les

vitesse de décomposition se rapportant à une concentration donnée en ion  $\text{Cl}^-$  ( $1 \cdot 10^{-3}$ ) pour chacun des trois sels. Les énergies d'activation de décomposition sont calculées en portant (fig. 18) le logarithme des vitesses en fonction de l'inverse de la température absolue.

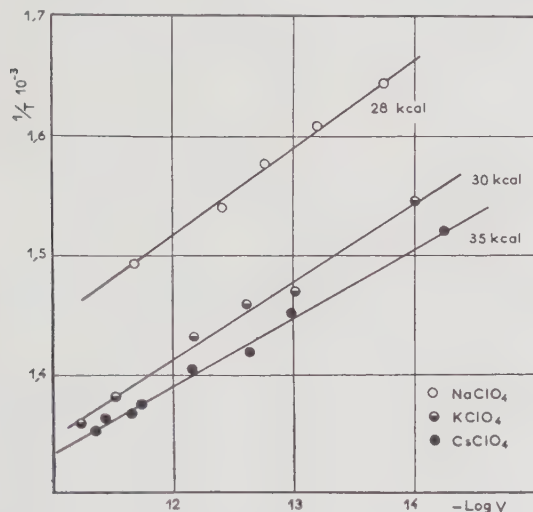


Fig. 18. — Vitesses de décomposition en fonction de la température.

On trouve pour les perchlorates de sodium, de potassium, et de césium respectivement 28, 30 et 35 Kcal/mole.

Rappelons que les énergies d'activation d'auto-diffusion de l'ion  $\text{ClO}_4^-$  dans les trois sels correspondants déterminées plus haut sont 27,32 et 33 Kcal/mole.

#### Interprétation.

L'ensemble de ces résultats permet de tirer les conclusions suivantes <sup>(30, 31, 32)</sup> :

1° la stabilité de l'ion  $\text{ClO}_4^-$  est d'autant plus grande que l'ion positif est plus volumineux, en accord avec les observations antérieures de BILTZ <sup>(33)</sup> sur la stabilité des ions polyatomiques. Cette propriété est conforme aux résultats de l'analyse des données cristallographiques; en effet, d'après les valeurs des mailles élémentaires et des rayons ioniques des ions positifs, on est conduit à attribuer à l'ion  $\text{ClO}_4^-$  un rayon plus grand dans le perchlorate de sodium que dans le perchlorate de césium. Ceci implique que les distances chlore-oxygène sont plus grandes dans le sel de sodium et par conséquent, que les liaisons chlore-oxygène y sont plus faibles.

2° les énergies d'activation de décomposition thermique des différents perchlorates sont égales, aux erreurs expérimentales près aux énergies d'activation de diffusion de l'ion  $\text{ClO}_4^-$  dans les sels correspondants. Ceci amène à penser que processus

de diffusion et de décomposition sont intimement liés au moins au début de la réaction.

L'existence d'une relation entre la décomposition de l'ion  $\text{ClO}_4^-$  et sa diffusion dans le réseau cristallin permet de supposer que la réaction se produit de préférence au voisinage des surfaces intercrystallines riches en défauts. Les ions  $\text{ClO}_4^-$  situés dans ces régions se décomposent en effet rapidement, mais la réaction se ralentit par le fait qu'elle devient ensuite subordonnée à la diffusion des ions  $\text{ClO}_4^-$  provenant de l'intérieur du cristal vers ces régions. Tant que la température reste inférieure à une certaine valeur (450° pour le perchlorate de césium), c'est cette dernière qui demeure le facteur régulateur. L'accélération de la réaction observée aux températures supérieures doit être attribuée à la diffusion antagoniste des ions  $\text{Cl}^-$  accumulés à l'origine aux joints interscristallins. Ces ions contribuent en effet, en se répandant à l'intérieur du cristal à multiplier les centres d'amorçage de la réaction.

#### Conclusion.

La détermination des énergies d'activation d'auto-diffusion nous a amené à admettre que les forces de liaison échangées entre cations et anions sont plus élevées dans le perchlorate de césium que dans le perchlorate de sodium. L'étude de la décomposition de l'ion  $\text{ClO}_4^-$  nous a permis de conclure que cet ion était d'autant plus stable que l'ion positif qui lui était associé, était plus volumineux. Ces deux faits nous amènent à faire l'hypothèse que dans des sels à anion polyatomique comme les perchlorates il soit difficile d'envisager séparément la stabilité de l'anion et la stabilité de l'ensemble. Cela veut dire que la liaison  $\text{Cl}-\text{O}$  dépend essentiellement de la liaison  $\text{ClO}_4^-$ , ion positif. Il est évident qu'un anion polyatomique comme  $\text{ClO}_4^-$  n'a d'existence réelle qu'en présence d'ions positifs et il se peut qu'à haute température la plus ou moins grande mobilité des ions positifs soit un des facteurs déterminant de la stabilité de l'anion.

#### CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Notre étude sur les halogénures alcalins (NaCl, KCl, KI) nous a permis de préciser les facteurs qui jouent un rôle important dans le frittage, l'élimination des dernières traces d'humidité étant déterminante. Nous avons montré qu'il est possible d'obtenir des échantillons polycristallins dont la densité approche celle du monocristal à 1 % près et dont les grains peuvent atteindre plusieurs millimètres.

Les joints de grains sont comparables par leur

perfection aux joints de grains dans les métaux; cette propriété a été mise en évidence par :

- la transparence des échantillons.
- l'observation en microscopie optique et microscopie électronique.

Pour la diffusion intergranulaire nous avons appliqué la théorie de WHIPPLE et calculé la concentration au voisinage des joints de grains en utilisant la formule exacte, cette méthode étant la seule valable quand la diffusion intergranulaire est peu importante.

Nous avons de cette façon :

— déterminé les conditions les plus favorables pour mettre en évidence la diffusion intergranulaire par autoradiographie.

— évalué la valeur minimum du produit  $D\delta$  (coefficient de diffusion intergranulaire par l'épaisseur du joint) qui peut être atteint dans des conditions bien déterminées.

— calculé  $D\delta$  soit par découpage perpendiculairement à la direction de diffusion, et comptage ou par autoradiographie permettant d'évaluer la profondeur de pénétration.

Nous avons ainsi observé qu'en améliorant la perfection du joint de grains :

— la diffusion intergranulaire de  $I^-$  ou  $Cl^-$  n'est plus visible à haute température même par autoradiographie.

— l'énergie d'activation de diffusion intergranulaire pour ces ions est plus faible que l'énergie d'activation en volume. Pour les autres ions  $Na^+$  et  $K^+$  la diffusion intergranulaire n'est pas visible quelle que soit la température et nous avons confirmé les résultats de BÉNARD et LAURENT obtenus avec des échantillons non transparents. L'évaluation de  $D\delta$  nous permet de conclure que les ions  $I^-$  ou  $Cl^-$  sont plus mobiles au joint de grains que les ions  $Na^+$  ou  $K^+$  auxquels ils sont associés.

De la mesure des coefficients d'autodiffusion des anions et des cations dans les perchlorates de sodium, potassium et césium, et de l'étude du début de la décomposition de l'ion perchlorate nous pouvons dire que :

1° quand on passe du sel de sodium ou sel de césium, les énergies d'activation de diffusion augmentent, alors que la stabilité de l'ion perchlorate s'accroît.

2° dans le domaine de température envisagé et au début de la réaction de décomposition de l'ion perchlorate les processus de diffusion et de décomposition sont intimement liés : il semble en outre que la diffusion soit le facteur qui règle la cinétique de décomposition.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) F. HARGREAVES et R. J. HILLS. — *J. Inst. Met.*, 1929, **41**, 257.
- (2) W. JOST. — *Diffusion in solids, liquids, gases Acad. Press*, New York, 1952.
- (3) R. T. P. WHIPPLE. — *Phil. Mag.*, 1954, **45**, 1225.
- (4) J. C. FISHER. — *J. appl. Phys.*, 1951, **22**, 74.
- (5) C. LEYMONIE. — *Les traceurs radioactifs en métallurgie Physique*, Dunod, 1960.
- (6) J. FORTY. — *Acta Met.*, 1959, **7**, 139.
- (7) E. BRINER et P. ROTH. — *Helv. chim. Acta*, 1948, **31**, 1352.
- (8) H. KELTING et H. WITT. — *Z. Phys.*, 1949, **126**, 697.  
H. WITT. — *Z. Phys.*, 1953, **134**, 117.
- (9) D. MAPOTHER, N. CROOKS et R. MAURER. — *J. chem. Phys.*, 1950, **18**, 1231.  
J. F. ASCHNER. — *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 771.  
J. F. ASCHNER. — Thèse, Université de l'Illinois, Urbana, 1954.
- (10) A. N. MURIN et B. LURIE. — *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 1950, **73**, 933.
- (11) M. CHEMLA. — *C. R. Acad. Sci.*, 1952, **234**, 2601.
- (12) H. W. SCHAMP et E. KATZ. — *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 828.
- (13) J. F. LAURENT et J. BENARD. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **241**, 1204.
- (14) J. F. LAURENT et J. BENARD. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1957, **3**, 7.  
J. F. LAURENT et J. BENARD. — *J. phys. Chem. Solids*, 1958, **7**, 218.  
J. F. LAURENT. — Thèse, Paris, 1958.
- (15) D. PATTERSON, G. S. ROSE, J. A. MORRISON. — *Phil. Mag. G.B.*, 1956, **1**, 393.  
L. G. HARRISON, J. A. MORRISON et R. RUDHAM. — *Trans. Far. Soc.*, 1958, **54**, 106.  
L. W. BARR, I. M. HOODLESS, J. A. MORRISON et R. RUDHAM. — *Trans. Far. Soc.*, 1960, **56**, 697.
- (16) J. O. THOMSON. — *Bull. amer. Phys. Soc.*, 1956, **1**, 214.
- (17) D. W. LYNCH. — *Phys. Rev.*, 1960, **118**, 468.
- (18) J. C. BEAUMONT et J. CABANE. — *C. R. Acad. Sci.*, 1961, **252**, 113.
- (19) J. C. BEAUMONT et J. CABANE. — *C. R. Acad. Sci.*, 1961, **252**, 266.
- (20) R. P. JOHNSON. — *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 814.
- (21) L. F. CONNELL et H. GAMMEL JUANITA. — *Acta Cryst.*, 1950, **3**, 75.
- (22) C. E. OTTO et H. S. FRY. — *J. amer. chem. Soc.*, 1923, **45**, 1134.
- (23) M. CRESPI, L. L. CAAMANO. — *Ann. Soc. Esp. fis. Quim.*, 1936, **34**, 320 et 920.
- (24) K. A. HOFFMAN, P. H. MARIN et S. B. PREUSS. — *Akad. Wiss.*, 1932, **273**.
- (25) A. GLASNER et A. E. SIMCHEN. — *Bull. Soc. chim.*, 1950, **18**, 2333.
- (26) A. GLASNER et L. WEIDENFELD. — *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 2464.
- (27) L. L. BIRCUMSHAW et T. R. PHILLIPS. — *J. chem. Soc.*, 1953, 703.
- (28) A. E. HARVEY, M. T. EDMISON et E. D. JONES. — *J. amer. chem. Soc.*, 1954, **76**, 3270.
- (29) J. CABANE et J. F. LAURENT. — *Bull. Soc. chim.*, 1958, 579.
- (30) J. CABANE et J. BENARD. — *C. R. Acad. Sci.*, 1960, **250**, 128.
- (31) J. CABANE et J. BENARD. — *C. R. Acad. Sci.*, 1960, **250**, 331.
- (32) J. CABANE et J. BENARD. — *Bull. Soc. chim.*, 1961, 36.
- (33) W. BILTZ. — *Z. anorg. Allg. Chem.*, 1927, **166**, 275.

## DEUXIEME THÈSE

---

### PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

« *L'étude des centres colorés F, V et H à l'aide de la résonance paramagnétique électronique.* »

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 15 juin 1962.

*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*

M. ZAMANSKY

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Le Recteur de l'Académie de Paris,*

JEAN ROCHE

---



---

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT, CHARTRES (E.-ET-L.) FRANCE (1962)

---





